

N° d'ordre : 2311

# **THESE**

présentée

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE**

**Ecole doctorale : Transferts, Dynamique des Fluides, Energétique et Procédés**

**Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement**

par

**Loïc BAUSSARON**

Ingénieur E.N.S.I.A.C.E.T

## **ETUDE DU MOUILLAGE PARTIEL ET DU TRANSFERT DE MATIERE LIQUIDE-SOLIDE EN REACTEUR A LIT FIXE ARROSE**

Thèse soutenue le 19 Décembre 2005 devant le jury composé de :

M.	Faiçal LARACHI	Rapporteur
M.	Pierre MARCHOT	Rapporteur
M.	Jean-Claude CHARPENTIER	Président
M.	Christophe BOYER	Membre
Mme	Carine JULCOUR-LEBIGUE	Membre
Mme	Anne-Marie WILHELM	Directrice de thèse
M.	Henri DELMAS	Membre invité
M.	Mehrdji HEMATI	Membre invité
M.	Emmanuel TRONEL-PEYROZ	Membre invité



Rien n'est plus proche du vrai que le faux

[Albert Einstein]

Et pis voilà...

[Alberto Aguilar-Lasserre]



## REMERCIEMENTS

*Ces trois ans de thèse passés au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse ont été riches pour moi, bien sûr scientifiquement, mais aussi et surtout sur le plan humain... Je tiens donc à remercier les nombreuses personnes qui m'ont accompagné durant cette période.*

*Cette thèse s'est déroulée sous la direction d'Anne-Marie WILHELM, que je remercie pour sa confiance, sa disponibilité et son écoute. J'en profite pour exprimer ma reconnaissance à Henri DELMAS, qui m'a guidé et encouragé, même s'il n'était pas officiellement mon directeur. Votre expérience, et votre enthousiasme à tous les deux m'inspireront tout au long de ma carrière.*

*Carine, mille mercis. Evidemment pour tes compétences et ta curiosité scientifique. Mais aussi pour tes encouragements lorsque le moral était un peu moins bon... et parce que tu en as souvent fait plus que ce ta position n'exigeait.*

*Je ne peux qu'associer Christophe BOYER, Ingénieur de recherche à l'IFP, qui a toujours manifesté un grand intérêt pour mon travail. Tes conseils avisés et le soutien continu que tu m'as apporté, particulièrement durant mes séjours à Solaize, ont été très précieux. Je voudrais également remercier Luc NOUGIER, chef du service procédés à l'IFP, qui m'a permis de terminer ma thèse sereinement.*

*J'ai également une pensée pour toute l'équipe Réacteurs et Réactions Polyphasiques avec qui j'ai partagé bon nombre de réunions d'équipe palpitantes. Hélène, tu étais là quand je suis arrivé dans l'équipe. Merci pour tes conseils et ton amitié.*

*Je remercie sincèrement Jean-Claude CHARPENTIER, Professeur à l'ENSIC, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant mon jury.*

*Je remercie également Faïçal LARACHI, Professeur à l'université de Laval (Québec), et Pierre Marchot, Professeur à l'université de Liège (Belgique), qui ont accepté de rapporter ce mémoire et ainsi apporté leur contribution à ce travail.*

*J'aimerais également exprimer ma gratitude à Emmanuel TRONEL-PEYROZ, chercheur à l'IEM de Montpellier et spécialiste en mouillabilité, d'avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir apporté sa vision sur cette thèse.*

*Je tiens particulièrement à remercier Mehrdji HEMATI, qui a suivi avec la plus grande bienveillance mes études dès mon entrée à l'ENSIACET, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Tous les membres de ce jury m'ont donné un éclairage nouveau de mon travail, notamment durant la soutenance, grâce à leurs remarques constructives.*

*Cette thèse n'aurait certainement pas trouvé son aboutissement sans l'aide et les compétences du personnel technique du laboratoire. Je veux donc témoigner ma gratitude à Alain MULLER et Jean-Louis NADALIN, mes « deux techniciens préférés », qui ont consacré*

*beaucoup de temps au montage et à l'assistance technique de mes différentes maquettes, souvent un peu loufoques. Merci pour vos idées et vos conseils avisés. En outre, vous êtes deux personnalités très différentes mais aussi très attachantes que j'ai découvert avec plaisir. Mes remerciements vont également à Lahcen, bien sur pour son précieux savoir-faire sur tout l'aspect électrique et électronique, mais surtout parce qu'on a bien rigolé tous les deux.*

*Je remercie vivement tous les autres membres du STARF (Alec, Eric, Franck, Ignace, Jacky, Jean-Louis, Marc, Richard) qui ont toujours trouvé du temps pour mettre un petit coup de clé, pour une réparation dans l'urgence et aussi pour des discussions chaleureuses. Plus particulièrement, étant toulousain d'adoption mais lyonnais de cœur, nos grandes parties de « chambrages » les semaines précédents les TFC-OL (évidemment toujours remportés par les olympiens...) étaient toujours agréables, surtout avec Junior. Sans oublier Lucien qui a l'art de remettre rapidement les choses à l'endroit quand elles partent un peu à l'envers...*

*J'aimerais également remercier Franck et Christian, techniciens à l'IFP, pour leur coup de main inestimable durant mes essais à l'IFP.*

*Je veux également témoigner ma profonde reconnaissance à Christine ROUCH et Martine AURIOL. J'ai beaucoup appris à vos côtés, sur la PIV et l'angle de contact, mais j'ai surtout été très heureux de vous rencontrer. Vous avez été là pendant près de deux ans pour discuter, plaisanter, et ces moments ont été précieux...*

*Stéphane et Denis, les informaticiens du laboratoire, ont toujours été là pour me dépanner. Merci pour votre disponibilité et votre gentillesse. Steph', bonne continuation à Nantes et j'espère qu'on se reverra bientôt.*

*Le personnel administratif du laboratoire a contribué par son soutien logistique à cette thèse. Je tiens donc à remercier « la grande » (Christine), Emmanuelle, Claudine, Jocelyne et Dany pour leur aide et leur bonne humeur.*

*J'aimerais aussi remercier tous les stagiaires qui m'ont appuyé pendant mes travaux : Guilaïn, Lucie, Manu, Nadia, Nicolas, Nishit. J'espère que vos stages ont été aussi enrichissants pour vous qu'ils l'ont été pour moi.*

*Je ne peux oublier les thésards du labo avec qui j'ai partagé ces trois ans : les accrocs à la cafet' (Nathalie, Cécile, Romi), les « footeux » (Greg, John, Soufiane, Mohamed), les filles de la promo2003 (Mallorie, Wassila, Flavie) mais aussi, Nelson, Shila, Mohammed... Vous avez été des compagnons de route qui ont rendus ce voyage facile et agréable. Sans oublier mes amis mexicains (Sofia&Leo, Memo, Lily&Fanfan) avec qui j'ai découvert une autre culture, une autre cuisine et une gentillesse sans bornes.*

*Et puis il y a Tonin, Jojo et Beto, à qui je voudrais associer Riquet et Alex, qui ont été là pendant ces trois années. Pour une bonne soirée, une bonne discussion autour d'une binouze ou simplement quand j'avais besoin d'un petit coup de main. Grâce à vous, je quitte Toulouse avec des souvenirs qui resteront à jamais dans mon cœur et des amis pour la vie.*

*Je remercie aussi ma famille et plus particulièrement mes parents pour leur soutien et parce qu'ils ont toujours cru en moi. Toute mon affection va également à mon petit frère, Max, sans qui ces 24 ans (ben oui tu as trois ans de moins...) auraient été bien moins agréables.*

*Merci également à tous ceux qui ont pu venir à ma soutenance (Cathy, Denis, Lily, Pépé, Mémé, François et Hélène) et à ceux qui n'ont pas pu être là (Ju&Ju) : votre soutien durant ces trois ans et votre présence à cette défense m'ont beaucoup touché.*

*Enfin mes derniers mots seront pour Jeanne. Merci pour ton aide (je crois que tu es définitivement allergique aux billes d'alumine), ta présence, ta patience (il en fallait...) et ta tendresse durant ces trois ans et depuis encore plus longtemps.*

**ENCORE MERCI ET BONNE ROUTE A TOUS**

## RESUME

Ce travail porte sur l'étude des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant en condition de mouillage partiel et plus particulièrement sur la mesure du taux de mouillage  $f$ , et du coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  à faibles vitesses de liquide.

En premier lieu, une étude locale sur maquette bidimensionnelle a permis d'identifier les mécanismes clés et a mis en évidence l'effet prépondérant de l'affinité liquide-solide sur le mouillage.

Une étude détaillée des différentes techniques de mesures du taux de mouillage rencontrées dans la littérature a permis de dégager la technique la plus adaptée à nos conditions : le traçage. Une méthode de mesure plus originale, couplant colorimétrie et traitement d'images, a également été développée. L'étude paramétrique réalisée par ces deux techniques montre l'influence du prémouillage du lit, de la qualité de la distribution du liquide, de la vitesse superficielle de liquide sur  $f$ . Elle confirme également l'impact important de l'affinité liquide-solide. Un modèle prédictif de  $f$  est finalement proposé.

Enfin, les mesures de  $k_{LS}$ , réalisées par dissolution d'un solide peu soluble, prouvent que  $k_{LS}$  dépend fortement de la vitesse locale du film liquide et très peu de la vitesse du gaz.

**MOTS CLES :** Réacteur à lit fixe, Mouillage partiel, Transfert de matière liquide-solide, Traçage, Ruisselant, Taux de mouillage, Mouillabilité, Colorimétrie.





## ABSTRACT

The topic of this work is the investigation of trickle beds in conditions of partial wetting, more precisely the measurement of the wetting efficiency,  $f$ , and of the liquid-solid mass transfer coefficient  $k_{LS}$ , for low liquid flow-rates.

Firstly, a local study, involving a bidimensional mock-up, has allowed to identify the key-mechanisms and to underline the major effect of liquid-solid affinity on wetting.

A detailed literature survey of the different measurement techniques of  $f$  has led to identify the best technique for our experimental conditions: tracer method. A second method, more original, has been developed, coupling colorimetric evaluation and image processing. The sensitivity analysis, carried out with these two techniques, shows the influence of bed pre-wetting, liquid distribution, and liquid superficial velocity on  $f$ . It confirms also the major effect of liquid-solid affinity. A predicting model has been proposed.

Finally, the measurements of  $k_{LS}$ , carried out by dissolution of a low soluble solid, prove that  $k_{LS}$  depends strongly on local liquid film velocity and weakly on gas velocity.

**KEYWORDS:** Trickle-bed reactors, Partial wetting, Liquid-Solid Mass transfer, Tracer methods, Wetting efficiency, Wettability, Dye-adsorption.



# SOMMAIRE

## Sommaire

Nomenclature \_\_\_\_\_ - 1 -

Introduction générale \_\_\_\_\_ - 5 -

Chapitre I : Etat de l'art \_\_\_\_\_ - 11 -

**1. Les réacteurs à lit fixe** \_\_\_\_\_ - 11 -

**1.1. Régimes d'écoulement** \_\_\_\_\_ - 13 -

**1.2. Perte de pression** \_\_\_\_\_ - 16 -

a) Modèles de perte de pression \_\_\_\_\_ - 16 -

b) Principales tendances \_\_\_\_\_ - 17 -

**1.3. Rétention liquide** \_\_\_\_\_ - 19 -

a) Les différentes composantes de la rétention liquide \_\_\_\_\_ - 19 -

b) Les techniques de mesure \_\_\_\_\_ - 20 -

c) Principales tendances \_\_\_\_\_ - 21 -

**1.4. Distribution du liquide** \_\_\_\_\_ - 22 -

**1.5. Dispersion axiale en phase liquide** \_\_\_\_\_ - 24 -

**2. Le mouillage en réacteur à lit fixe** \_\_\_\_\_ - 25 -

**2.1. Phénoménologie du mouillage** \_\_\_\_\_ - 25 -

**2.2. Techniques de mesure du taux de mouillage en réacteur à lit fixe** \_\_\_\_\_ - 28 -

a) Traçage \_\_\_\_\_ - 29 -

b) Méthode chimique \_\_\_\_\_ - 35 -

c) Méthode par mesure de gradients de pression \_\_\_\_\_ - 38 -

d) Mesure du taux de mouillage par IRM \_\_\_\_\_ - 40 -

e) Mesure de taux de mouillage par imagerie \_\_\_\_\_ - 43 -

f) Analyse critique et sélection d'une ou deux méthodes \_\_\_\_\_ - 43 -

**2.3. Paramètres influant sur le taux de mouillage** \_\_\_\_\_ - 44 -

<b>2.4. Modélisation du taux de mouillage</b>	<b>- 46 -</b>
a) Approche déterministe	- 46 -
b) Approche probabiliste	- 48 -
<b>3. Transfert de matière liquide-solide</b>	<b>- 49 -</b>
<b>3.1. Phénoménologie</b>	<b>- 49 -</b>
<b>3.2. Techniques de mesure du coefficient de matière liquide-solide en lit fixe</b>	<b>- 50 -</b>
a) Dissolution	- 50 -
b) Méthode électrochimique	- 50 -
c) Comparaison des deux techniques	- 51 -
<b>3.3. Paramètres influant sur le coefficient de transfert liquide-solide</b>	<b>- 53 -</b>
<b>3.4. Modélisation</b>	<b>- 53 -</b>
<b>Conclusions</b>	<b>- 56 -</b>

## Chapitre II : Stratégie d'étude et outils expérimentaux - 57 -

<b>1. Stratégie d'étude</b>	<b>- 57 -</b>
<b>2. Les milieux étudiés</b>	<b>- 59 -</b>
2.1. Les solides	- 60 -
2.2. Les liquides	- 61 -
2.3. Les gaz	- 61 -
<b>3. Etude locale du mouillage : monocouche de billes (pseudo lit 2D)</b>	<b>- 62 -</b>
3.1. Objectifs	- 62 -
3.2. Essais préliminaires	- 62 -
3.3. Description de la maquette	- 63 -
3.4. Paramètres étudiés	- 64 -
3.5. Instrumentation : Imagerie par fluorescence de microparticules et PIV	- 65 -
<b>4. Etude paramétrique en lit fixe</b>	<b>- 68 -</b>
<b>4.1. Lit fixe de colorimétrie (maquette 3D)</b>	<b>- 68 -</b>
a) Objectifs	- 68 -
b) Description de la maquette	- 68 -
c) Conditions étudiées	- 71 -
d) Métrologie : cartographie des zones mouillées par colorimétrie	- 71 -
<b>4.2. Pilote IFP</b>	<b>- 72 -</b>
a) Objectifs	- 72 -
b) Le réacteur	- 73 -
c) Les circuits fluides	- 73 -
d) Les boucles d'injection	- 75 -
e) Paramètres étudiés	- 75 -
f) Techniques de mesure	- 76 -
<b>Conclusions</b>	<b>- 78 -</b>

## Chapitre III : Caractérisation de la mouillabilité \_\_\_\_\_ - 81 -

<b>1. Bibliographie</b>	- 82 -
<b>1.1. Notion de mouillabilité</b>	- 82 -
a) Angle de contact à l'équilibre (équation de Young)	- 82 -
b) Hystérèse de mouillage	- 84 -
<b>1.2. Mesure de la mouillabilité et limitations</b>	- 86 -
a) Méthodes de mesure	- 86 -
α) Méthodes directes	- 86 -
β) Méthodes indirectes	- 87 -
b) Avantages et limitations des méthodes proposées	- 91 -
<b>1.3. Energie de surface d'un solide</b>	- 93 -
<b>2. Caractérisation de l'affinité liquide-solide des systèmes étudiés</b>	- 95 -
<b>2.1. Méthode de Washburn</b>	- 96 -
<b>2.2. Goniométrie</b>	- 99 -
a) Goutte posée	- 99 -
b) Bulle captive	- 100 -
c) Comparaison de la structure des billes et des pastilles	- 101 -
<b>2.3. Calorimétrie d'immersion</b>	- 103 -
<b>2.4. Comparaison des résultats</b>	- 105 -
<b>Conclusions</b>	- 107 -

## Chapitre IV : Etude phénoménologique : lien entre mouillabilité et taux de mouillage \_\_\_\_\_ - 109 -

<b>1. Mesure du taux de mouillage d'une monocouche de billes (lit pseudo 2D)</b>	- 110 -
<b>1.1. Protocole de traitement d'images</b>	- 110 -
<b>1.2. Validation de la méthode</b>	- 113 -
<b>2. Effet des conditions opératoires sur le taux de mouillage</b>	- 114 -
<b>2.1. Débit de liquide</b>	- 115 -
<b>2.2. Affinité liquide-solide</b>	- 117 -
<b>2.3. Porosité interne</b>	- 118 -
<b>2.4. Hystérésis de mouillage</b>	- 119 -
<b>3. Champs de vitesse : détermination des zones stagnantes et dynamiques</b>	- 120 -
<b>3.1. Conditions de calculs</b>	- 120 -
<b>3.2. Zones stagnante et dynamique</b>	- 121 -
<b>4. Modèle de représentation du taux de mouillage</b>	- 123 -
<b>Conclusions</b>	- 126 -

## Chapitre V : Méthodes de mesure du taux de mouillage et du coefficient de transfert de matière :

étude de faisabilité et recommandations \_\_\_\_\_ - 127 -

Partie A : Détermination du taux de mouillage à partir de mesures hydrodynamiques \_\_\_\_\_ - 128 -

### **1. Modèles d'interprétation simplifiés \_\_\_\_\_ - 129 -**

#### **1.1. Description des modèles \_\_\_\_\_ - 129 -**

- a) Hypothèses \_\_\_\_\_ - 129 -
- b) Détermination des contraintes en écoulements monophasiques,  $\tau_{GS}a$  et  $\tau_{LS}a$  \_\_\_\_\_ - 130 -
- c) Détermination de  $\tau_{GS}a_{GS}$  et  $\tau_{LS}a_{LS}$  en lit ruisselant \_\_\_\_\_ - 130 -
- d) Détermination du taux de mouillage,  $f$  \_\_\_\_\_ - 131 -

#### **1.2. Exploitation de résultats avec les modèles existants \_\_\_\_\_ - 132 -**

- a) Identification des coefficients de la loi d'Ergun. \_\_\_\_\_ - 132 -
- b) Essais en écoulement ruisselant. \_\_\_\_\_ - 132 -
  - $\alpha$ ) Mesure de la perte de charge et de la rétention liquide \_\_\_\_\_ - 133 -
  - $\beta$ ) Détermination du taux de mouillage \_\_\_\_\_ - 134 -

#### **1.3. Limites des modèles simplifiés \_\_\_\_\_ - 135 -**

### **2. Nouvelle approche pour le calcul du taux de mouillage \_\_\_\_\_ - 136 -**

#### **2.1. Description du modèle \_\_\_\_\_ - 136 -**

- a) Modélisation des contraintes liquide-solide et gaz-solide. \_\_\_\_\_ - 136 -
- b) Validation de la force de friction liquide-solide \_\_\_\_\_ - 138 -
- c) Calcul du taux de mouillage \_\_\_\_\_ - 141 -

#### **2.2. Exploitation des données avec le nouveau modèle - détermination du taux de mouillage \_\_\_\_\_ - 141 -**

**Conclusions \_\_\_\_\_ - 143 -**

Partie B : Détermination du taux de mouillage par traçage \_\_\_\_\_ - 145 -

### **1. Méthodes de détermination de $f$ à partir de signaux de traçage \_\_\_\_\_ - 146 -**

#### **1.1. Principe \_\_\_\_\_ - 146 -**

#### **1.2. Modèle de réacteur en mouillage partiel \_\_\_\_\_ - 147 -**

- a) Hypothèses \_\_\_\_\_ - 147 -
- b) Equation de bilan dans le grain \_\_\_\_\_ - 147 -
- c) Equation de bilan dans le réacteur \_\_\_\_\_ - 150 -

#### **1.3. Cas particulier du mouillage total \_\_\_\_\_ - 151 -**

#### **1.4. Identification paramétrique de $f$ ( $IP_{\text{mouillage partiel}}$ ) \_\_\_\_\_ - 152 -**

#### **1.5. Détermination de $(D_{e0})_{app}$ \_\_\_\_\_ - 155 -**

- a) Méthode des moments (MM) \_\_\_\_\_ - 155 -
- b) Identification paramétrique de  $(D_{e0})_{(app)}$  ( $IP_{\text{mouillage total}}$ ) \_\_\_\_\_ - 156 -

<b>1.6. Validation des programmes de simulation de traçage</b>	<b>- 157 -</b>
a) Utilisation des transformées de Fourier en lit noyé de liquide	- 157 -
b) Validation en mouillage partiel	- 159 -
<b>1.7. Etude de sensibilité du modèle</b>	<b>- 160 -</b>
a) Sensibilité de $D_{e0}$ au modèle de réacteur et à la méthode de traitement	- 160 -
b) Influence du taux de mouillage sur le signal de sortie	- 162 -
c) Sensibilité de $f$ à la dispersion axiale	- 163 -
d) Sensibilité de $f$ à la diffusivité interne	- 164 -
e) Effet du transfert de matière	- 165 -
f) Influence de l'adsorption	- 165 -
g) Hétérogénéité de mouillage à l'échelle du réacteur	- 166 -
h) Forme et position de la zone mouillée sur la particule	- 167 -
<b>1.8. Analyse des corrélations classiques <math>f((D_{e0})_{app})</math></b>	<b>- 167 -</b>
<b>2. Exploitation des données expérimentales</b>	<b>- 170 -</b>
2.1. Conditions expérimentales	- 170 -
2.2. Signaux obtenus et pré-traitements appliqués	- 171 -
2.3. Détermination de $Pe_L$	- 172 -
2.4. Détermination de la diffusivité effective $D_{e0}$ en lit noyé de liquide	- 172 -
2.5. Sensibilité des différents modèles et comparaison des résultats	- 174 -
<b>Conclusions</b>	<b>- 175 -</b>

## Partie C : Mesure directe du taux de mouillage par colorimétrie \_\_\_\_ - 177 -

<b>1. Protocole de traitement d'images</b>	<b>- 178 -</b>
<b>2. Validation du traitement d'images</b>	<b>- 180 -</b>
<b>3. Mise au point du protocole de mesure</b>	<b>- 182 -</b>
3.1. Influence de la durée de l'échelon de traceur	- 182 -
3.2. Influence de la concentration en colorant	- 184 -
3.3. Echantillonnage des vues éclatées	- 184 -
3.4. Mode de chargement	- 185 -
<b>4. Comparaison des résultats obtenus par traçage et colorimétrie</b>	<b>- 185 -</b>
<b>Conclusions</b>	<b>- 187 -</b>

## Partie D : Détermination de $k_{LS}$ par dissolution \_\_\_\_ - 189 -

<b>1. Mise au point du protocole de mesure</b>	<b>- 190 -</b>
<b>1.1. Choix et fabrication du solide</b>	<b>- 190 -</b>
a) Choix du solide	- 190 -
b) Fabrication des billes de $\beta$ -naphtol	- 190 -

1.2.	Détermination de la hauteur optimale de lit actif	- 192 -
2.	Mesures de $k_{LS}$ en lit noyé et en lit ruisselant	- 194 -
2.1.	Mesures en lit noyé de liquide	- 194 -
2.2.	Mesures en lit ruisselant	- 195 -
	Conclusions	- 196 -

## Chapitre VI : Etude paramétrique en lit fixe du taux de mouillage et du transfert liquide-solide - 199 -

1.	Etude expérimentale du taux de mouillage $f$	- 200 -
1.1.	Caractérisation du taux de mouillage à différentes échelles	- 200 -
a)	Distribution des zones mouillées	- 200 -
α)	Répartition des zones mouillées sur une particule	- 200 -
β)	Distribution du taux de mouillage en nombre de particules	- 203 -
b)	Effets du prémouillage et de l'alimentation de liquide sur $f$	- 204 -
α)	Prémouillage	- 204 -
β)	Distribution du liquide	- 207 -
1.2.	Effet des paramètres opératoires sur $f$	- 212 -
a)	Débit de liquide	- 212 -
b)	Débit de gaz	- 213 -
c)	Effet de la pression et de la masse volumique du gaz	- 215 -
d)	Taille et forme des particules	- 216 -
1.3.	Mise en évidence des effets de l'affinité liquide-solide sur $f$	- 217 -
1.4.	Récapitulatif	- 219 -
2.	Modélisation du taux de mouillage	- 220 -
3.	Mesure de $k_{LS}$ et modélisation	- 222 -
3.1.	Mesure de $k_{LS}$ en lit ruisselant	- 222 -
3.2.	Modélisation de $k_{LS}$ en lit ruisselant	- 224 -
	Conclusions	- 224 -

## Conclusion générale - 227 -

## Références bibliographiques - 231 -

## Annexes - 245 -

Annexe I.1 :	Corrélation de la perte de pression	- 248 -
Annexe I.2 :	Corrélation de la rétention liquide	- 251 -



Annexe II.1 : Plan générale de la maquette I FP \_\_\_\_\_ - 254 -

Annexe VB.1 : Formulation équivalente des conditions limites \_\_\_\_ - 256 -

Annexe VB.2 : Utilisation des FFT \_\_\_\_\_ - 258 -

Annexe VI.1 : Recherche de la structuration de l'écoulement \_\_\_\_ - 260 -



# NOMENCLATURE

## Lettres latines

A	[m <sup>2</sup> ]	Section de la colonne
A <sub>L</sub>	[-]	Coefficient de la loi d'Ergun, (Régime visqueux)
a	[m <sup>-1</sup> ]	Aire spécifique du lit
a <sub>p</sub>	[m <sup>-1</sup> ]	Aire spécifique d'une particule
a <sub>s</sub>	[m <sup>2</sup> /g]	Surface spécifique du catalyseur
B <sub>0</sub>	[T]	Champ magnétique permanent
B <sub>L</sub>	[-]	Coefficient de la loi d'Ergun, (Régime inertiel)
B <sub>1</sub>	[T]	Onde électromagnétique
C	[mol/m <sup>3</sup> ]	Concentration dans la phase liquide
C <sub>ad</sub>	[m <sup>3</sup> /kg]	Concentration de traceur adsorbé sur le solide
C <sub>cell</sub>	[m <sup>5</sup> ]	Constante de cellule de la méthode de Washburn
C <sub>i</sub>	[-]	Concentration adimensionnelle du traceur dans la particule,
C <sub>L</sub>	[-]	Concentration adimensionnelle du traceur dans la phase liquide
$\bar{C}_L$	[-]	Concentration adimensionnelle dans le domaine de Laplace
C <sub>sat</sub>	[mol/m <sup>3</sup> ]	Concentration à saturation en solide dissous dans le liquide
D <sub>ax</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Coefficient de dispersion axiale
D <sub>c</sub>	[m]	Diamètre de la colonne
De <sub>0</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusivité effective à l'intérieur des grains
(De <sub>0</sub> ) <sub>app</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusivité apparente à l'intérieur des grains
D <sub>m</sub>	[m <sup>2</sup> /s]	Diffusivité moléculaire
d <sub>p</sub>	[m]	Diamètre de particule
d <sub>pe</sub>	[m]	Diamètre équivalent de particule
E(t)	[-]	Distribution de temps de séjour
e	[m]	Epaisseur du film liquide
f	[-]	Taux de mouillage externe
f <sub>i</sub>	[-]	Taux de mouillage interne
f <sub>LS</sub>	[N/m <sup>3</sup> ]	Densité volumique de force : interactions liquide-solide

## Nomenclature

$f_{\text{req}}$	[Hz]	Fréquence d'acquisition
$f_s$	[-]	Facteur de cisaillement
$g$	[m.s <sup>-2</sup> ]	Accélération de la pesanteur
$g_0$	[kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Flux massique
$H$	[m]	Hauteur de la colonne
$h^\infty$	[m]	Hauteur d'ascension à l'équilibre
$I_p$		Fonction de Bessel d'ordre p
$i$	[A]	Courant limite
$j_L^{\text{tlam}}$	[-]	Coefficient laminaire de la loi de $f_{LS}$
$j_L^{\text{turb}}$	[-]	Coefficient turbulent de la loi de $f_{LS}$
$K_{\text{ad}}$	[m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Constante de vitesse d'adsorption
$k$		Constante de réaction
$k_{LS}$	[m/s]	Coefficient de transfert de matière liquide-solide
$L$	[m]	Longueur du réacteur
$M_n$	[-]	Moment d'ordre n pour un échelon de traceur
$m$	[kg]	Masse
$N$	[kmol.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Flux molaire
$N_{\text{samp}}$	[-]	Nombre de points des signaux de traçage
$n$	[-]	Indice de réfraction
$P$	[Pa]	Pression
$P_{i,j}$	0 ou 1	Valeur de chaque pixel i,j de l'image binarisée
$P_n$		Polynôme de Legendre d'ordre n
$Q_{\text{ad}}$	[-]	Débit volumique de traceur adsorbé sur le solide
$Q_L$	[m <sup>3</sup> /s]	Débit volumique de liquide
$Q_G$	[m <sup>3</sup> /s]	Débit volumique de gaz
$R_H$	[m]	Rayon hydraulique
$r$	[mol.kg <sub>cata</sub> <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ]	Vitesse de réaction
$r_p$	[m]	Rayon de la particule
$r_u$	[-]	Rugosité du solide
$S_L$	[m <sup>2</sup> ]	Surface de catalyseur mouillée par le liquide
$S_p$	[m <sup>2</sup> ]	Surface des particules
$T = \frac{tv_L^*}{L}$	[-]	Temps adimensionnel
$t$	[s]	Temps
$V_{GS}$	[m/s]	Vitesse superficielle de gaz
$V_L$	[m <sup>3</sup> ]	Volume de liquide
$V_{LS}$	[m/s]	Vitesse superficielle de liquide
$V_p$	[m <sup>3</sup> ]	Volume de particules
$V_R^*$	[m <sup>3</sup> ]	Volume du réacteur
$v_G^*$	[m/s]	Vitesse interstitielle gaz
$v_L^*$	[m/s]	Vitesse interstitielle liquide
$X$	[-]	Taux de conversion
$x = \frac{z}{L}$	[-]	Coordonnée longitudinale adimensionnelle
$z$	[m]	Coordonnée longitudinale
$z_F$		Nombre d'électrons transférés

## Lettres Grecques

$\alpha$	[°]	Angle de recouvrement
$\alpha_{k(i,j)}$	[-]	Rapport entre l'aire réelle de la couronne et son aire projetée
$\beta_L$	[-]	Saturation liquide
$\gamma$	[N/m]	Energie de surface ou tension interfaciale
$\gamma^d$	[N/m]	Composante dispersive de l'énergie de surface
$\gamma^p$	[N/m]	Composante polaire de l'énergie de surface
$\gamma^+$	[N/m]	Composante polaire accepteur d'électrons
$\gamma^-$	[N/m]	Composante polaire donneur d'électrons
$\Delta h_i$	[J/m <sup>2</sup> ]	variation d'enthalpie d'immersion par unité de surface
$\Delta P$	[Pa]	Perte de pression
$\varepsilon_B$	[-]	Porosité du lit
$\varepsilon_i$	[-]	Porosité interne du catalyseur
$\varepsilon_L$	[-]	Rétention liquide dynamique
$\varepsilon_{Lt}$	[-]	Rétention liquide totale
$\varepsilon_{Lint}$	[-]	Rétention liquide interne
$\varepsilon_{Lext}$	[-]	Rétention liquide externe
$\varepsilon_{LS}$	[-]	Rétention liquide statique
$\eta = \frac{r}{r_p}$	[-]	Position radiale
$\eta_e$	[-]	Facteur d'efficacité
$\theta$	[°]	Angle de contact triphasique
$\theta_a$	[°]	Angle de contact triphasique à l'avancée
$\theta_{app}$	[°]	Angle de contact triphasique apparent
$\theta_e$	[°]	Angle de contact triphasique à l'équilibre
$\theta_r$	[°]	Angle de contact triphasique au retrait
$\mu$	[Pa.s]	Viscosité dynamique
$\pi_e$	[N/m]	Pression d'étalement
$\rho$	[kg.m <sup>-3</sup> ]	Masse volumique du fluide considéré
$\rho_p$	[kg.m <sup>-3</sup> ]	Masse volumique apparente de la particule
$\rho_s$	[kg.m <sup>-3</sup> ]	Masse volumique du solide dense
$\tau$	[s]	Temps de séjour moyen du traceur dans la colonne, s
$\tau_{GS}$	[Pa]	Contrainte gaz-solide
$\tau_{LS}$	[Pa]	Contrainte liquide-solide
$\tau_p$	[s]	Temps de relaxation des particules de traceur
$\tau_r$	[s]	Temps de renouvellement du film liquide
$\Phi$	[SI]	Paramètre de calage du modèle hydrodynamique de f
$\phi$	[-]	le facteur de sphéricité
$\chi$	[-]	Fraction d'une phase
$\varpi \omega$	[m <sup>3</sup> /kg]	Constante d'adsorption

## Indices

app	Apparent
G	Gaz
GS	Interactions Gaz-Solide
IP	Identification Paramétrique
L	Liquide
LG	Interactions Gaz-Liquide
LS	Interactions Liquide-Solide
MM	Méthode des Moments
S	Solide

## Nombres adimensionnels

Bi	Nombre de Biot, $Bi = \frac{k_{LS} r_p}{D_{e0}}$
Bo	Nombre de Bodenstein, $Bo = \frac{V_{LS} d_p}{\varepsilon_L D_{ax}}$
Ca	Nombre Capillaire $Ca = \frac{\mu V_{FS}}{\gamma}$
Pe	Nombre de Peclet, $Pe = \frac{L V_{LS}}{\varepsilon_L D_{ax}}$
Fr	Nombre de Froude liquide, $Fr = \frac{V_{LS}^2}{g d_p}$
Ga	Nombre de Galilée du liquide, $Ga = \frac{\rho_L^2 \times g \times d_p^3}{\mu_L^2}$
Sh	Nombre de Sherwood, $Sh = \frac{k_{LS} d_p}{D_m}$
Sc <sub>L</sub>	Nombre de Schmidt liquide, $Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_m}$
We	Nombre de Weber, $We = \frac{\rho V_{FS}^2 d_p}{\gamma}$

# INTRODUCTION GENERALE

Les opérations d'hydrotraitement ou d'hydrocraquage de coupes pétrolières sont réalisées dans des réacteurs catalytiques à lit fixe fonctionnant en écoulement co-courant descendant de gaz et de liquide en régime ruisselant (appelés lits fixes ruisselants ou arrosés ou encore en anglais « trickle-bed reactors »). Le lit de particules de catalyseur est traversé de haut en bas par les deux phases, liquide et gaz, qui s'écoulent séparément. Les performances de ce type de réacteur sont conditionnées par le couplage de la cinétique de réaction avec l'hydrodynamique du réacteur, les transferts de matière et de chaleur. Les pilotes qui sont utilisés pour le test du catalyseur et l'extrapolation de ces réacteurs fonctionnent également en écoulement ruisselant. Le Tableau 1 regroupe les conditions opératoires que l'on peut rencontrer industriellement ou en réacteur pilote.

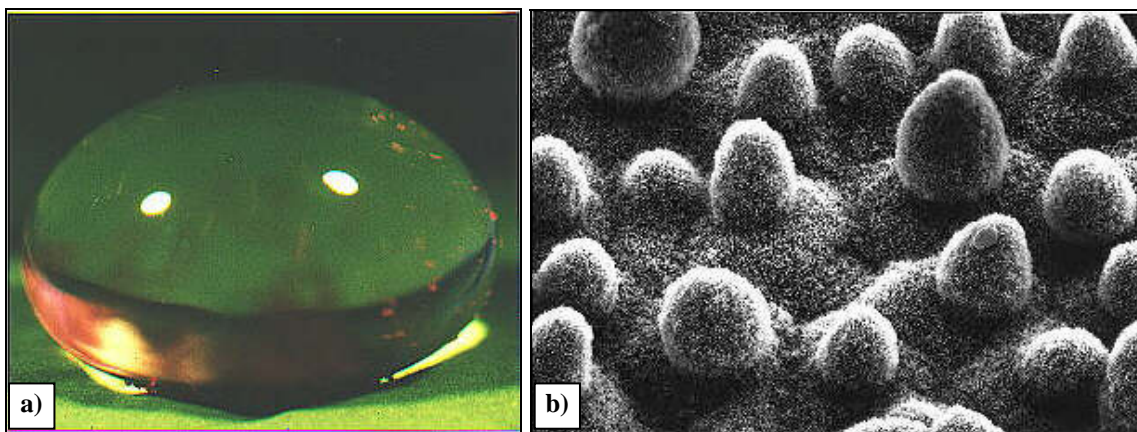
	<i>Réacteur industriel</i>		<i>Pilote de petite taille</i>
D [mm]	2000-5000		10-20
H [mm]	1500-15000		100-1000
P [bar]	50-150		
T [°C]	300		
VVH [h <sup>-1</sup> ]	1-2		
<i>Catalyseur</i>			
Forme	Sphère	Cylindre	Trilobe
d <sub>p</sub> [mm]	1-2	1-2	1-2
H [mm]	1-2	6	6
<i>Liquide</i>			
ρ <sub>L</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	600-1000		
μ <sub>L</sub> [cP]	0,1-2		
V <sub>LS</sub> [mm/s]	1-10	0,05-5	
<i>Gaz</i>			
ρ <sub>G</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	15-30		
μ <sub>G</sub> [cP]	0,02		
V <sub>GS</sub> [mm/s]	10-200	0,5-100	

**Tableau 1** : Conditions opératoires des réacteurs industriels et pilotes d'hydrotraitement

Dans le contexte actuel, de nombreux facteurs poussent à l'augmentation des performances des réacteurs catalytiques. L'une des voies est la diminution des vitesses de circulation de liquide dans les réacteurs catalytiques (de 10 à 1 mm/s voire 50  $\mu\text{m/s}$ ). Ainsi, trois exemples illustrent ces propos :

- le respect des nouvelles spécifications sur le soufre dans les carburants (10 ppm en 2010) conduit à augmenter le temps de séjour dans le réacteur et donc à diminuer le débit de la phase liquide.
- de même, le traitement de charges lourdes demande des temps de séjour plus longs pour atteindre les conversions désirées.
- enfin, la volonté de réduire le volume de charges des réacteurs pilotes, à même débit liquide par unité de volume de catalyseur (VVH), conduit aussi à une diminution de la vitesse superficielle de liquide lorsque la hauteur du pilote diminue.

Les conditions hydrodynamiques très particulières que l'on peut rencontrer dans les réacteurs à lit fixe à faible vitesse superficielle de liquide peuvent entraîner un mouillage partiel des grains de catalyseur, qui ne seraient plus parfaitement irrigués par le liquide, et induire une baisse des performances du réacteur en augmentant les limitations dues au transfert liquide-solide.



**Figure 1 : Le phénomène de mouillage dans la nature [Lazar, 2003]<sup>1</sup>**

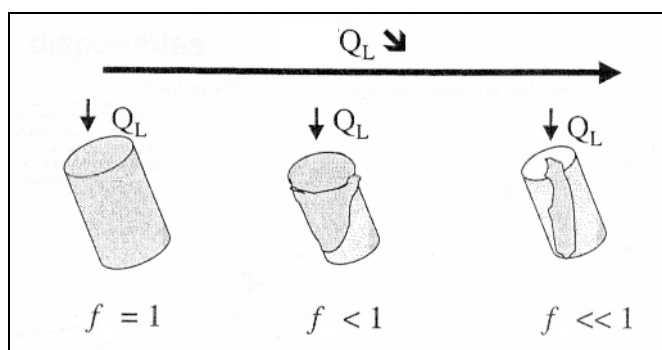
Mais qu'entend-on par mouillage partiel ? Si l'on considère en premier lieu le cas général d'une goutte d'eau déposée sur un substrat solide, on constate qu'elle va former une lentille, l'eau ne mouillant pas parfaitement les matériaux usuels. Par contre, un alcool ou une huile vont parfaitement s'étaler sur la plupart des surfaces. Sur la Figure 1a, une goutte de rosée

<sup>1</sup> [www.mpikg.mpg.de/en/gf/Paul\\_PhD>Contact%20Angle%20&%20Wetting%20Films.ppt](http://www.mpikg.mpg.de/en/gf/Paul_PhD>Contact%20Angle%20&%20Wetting%20Films.ppt)



perle sur une feuille de lotus, conservant quasiment parfaitement sa forme sphérique. La feuille de lotus est rugueuse (Figure 1b) ce qui amplifie son caractère hydrophobe, car la goutte évite d'explorer les « vallées » des rugosités existant à la surface de la feuille. Cet exemple donne déjà une illustration de la complexité du phénomène et du nombre important de paramètres susceptibles d'intervenir sur le mouillage en condition statique (mouillabilité).

Revenons maintenant aux particules de catalyseur irriguées par l'écoulement liquide ruisselant. La Figure 2 schématise ce phénomène de mouillage partiel en lit fixe. Lorsque le débit de liquide est suffisamment élevé, la particule de catalyseur est complètement recouverte par le film liquide, le mouillage est alors total. A plus faible débit, des zones sèches apparaissent, le film liquide se rompt jusqu'à former des filets, des parties de grains de catalyseur n'étant plus du tout irriguées. De nouvelles interrogations apparaissent : quelle est la stabilité de ces films liquides dans le temps et dans l'espace ? Quelle est leur trajectoire ? Comment prédire le taux de mouillage en fonction des caractéristiques physico-chimiques du système liquide-solide et de l'hydrodynamique ? Le taux de mouillage des particules est-il uniforme dans la colonne ? Ces différentes questions ont conduit à placer l'étude à deux échelles distinctes, le grain et le lit.



**Figure 2 :** La phénoménologie du mouillage en réacteur à lit fixe

Le phénomène de mouillage en lit fixe ruisselant a fait l'objet de nombreuses études depuis une vingtaine d'années. Ces travaux ne sont cependant pas complètement satisfaisants. En effet, les méthodes de mesure du taux de mouillage proposées dans la littérature font appel à des modèles qui demandent à être approfondis et les résultats obtenus sont très variables et parfois même contradictoires. De plus, très peu de travaux tiennent compte de l'effet de l'affinité du liquide pour le solide, alors que ce paramètre paraît primordial pour la qualité du mouillage du catalyseur.

D'autre part, la réduction de la vitesse de liquide a un effet non seulement sur le taux de mouillage, mais aussi sur le transfert de matière liquide-solide qui peut devenir limitant. Il est

donc aussi important de caractériser indépendamment le mouillage et le transfert de matière externe au grain. En effet, les méthodes de mesure habituelles du coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  ne permettant d'accéder qu'au produit  $k_{LS}.f$ , il est impératif d'avoir préalablement mesuré le taux de mouillage  $f$  seul si l'on souhaite découpler l'effet du mouillage et l'effet de la vitesse de transfert sur le flux de transfert. Enfin, il est nécessaire de développer des modèles ou corrélations prenant en compte l'ensemble des paramètres opératoires pour prédire le taux de mouillage  $f$  et la vitesse de transfert  $k_{LS}$ .

Cette thèse est une collaboration entre l'Institut Français du Pétrole et le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse.

Le premier chapitre de ce manuscrit offre tout d'abord un tour d'horizon rapide des connaissances sur l'hydrodynamique des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant. Les différentes techniques de mesures du taux de mouillage  $f$  et du coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  sont analysées et les plus adaptées à cette étude sont retenues. L'étude bibliographique permet également de dégager les phénomènes ou modèles à approfondir pour mieux comprendre et prédire le mouillage en trickle-beds et développer une stratégie d'étude appropriée.

Le chapitre II décrit la stratégie de recherche retenue et présente les milieux et outils expérimentaux envisagés afin de couvrir les deux champs d'investigation : une maquette bidimensionnelle (monocouche de billes) permettant une investigation locale et visuelle du phénomène de mouillage et deux lits catalytiques dédiés respectivement à la mesure du taux de mouillage par traçage et colorimétrie.

Dans le chapitre III, la notion de mouillabilité est décrite et les moyens de mesure de l'angle de contact sont présentés. Les différents systèmes liquide-solide utilisés dans la thèse sont caractérisés.

Le chapitre IV présente une étude locale mettant en évidence de façon directe les différents mécanismes mis en jeu dans le phénomène de mouillage à l'échelle des grains sur un lit modèle 2D. Cette étude fait ressortir les paramètres clés susceptibles d'être intégrés au modèle global.

Dans le chapitre V, une étude approfondie des différentes méthodologies retenues pour la mesure du taux de mouillage en lit 3D est proposée. Une méthode hydrodynamique (mesures de perte de charge et de rétention liquide) est optimisée et confrontée à des données expérimentales. Une méthode d'interprétation de signaux de traçage, introduisant un modèle de réacteur avec modélisation 2D de la diffusion dans le grain, est proposée. Enfin la mise en

œuvre d'une méthode plus originale, couplant colorimétrie et traitement d'images, est décrite. Ces méthodes sont analysées, validées et comparées. L'étude préliminaire à la mesure de  $k_{LS}$  en condition de mouillage partiel, par dissolution d'un solide, est également décrite.

Le chapitre VI rassemble les résultats des mesures de taux de mouillage (et de transfert) : tout d'abord les tendances observées à l'échelle du grain, puis une étude paramétrique du taux de mouillage moyen sur le lit. Les effets du prétraitement du lit (prémouillage), de l'hydrodynamique (distribution de liquide, débits des phases, forme et taille des particules) et finalement de la physico-chimie sont étudiés. Cette base de données est utilisée pour établir des modèles de prédiction du taux de mouillage et du transfert liquide-solide.



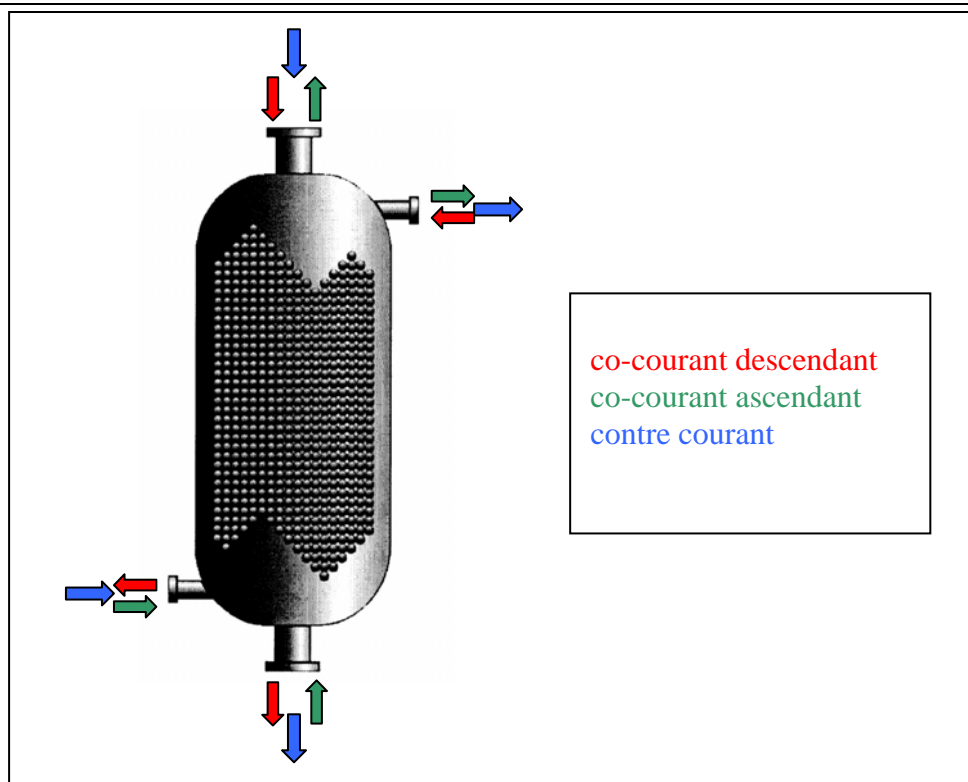
# CHAPITRE I :

## ETAT DE L'ART

### 1. Les réacteurs à lit fixe

Dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, de nombreux procédés mettent en jeu une réaction entre deux phases fluides en présence d'un catalyseur solide. Il existe différents types de réacteurs polyphasiques : les réacteurs à lit fluidisé, à suspension, à lit fixe... [Shah, 1979 ; Trambouze, 1991]. Notre étude porte sur les réacteurs à lit fixe, qui ont pour points forts une fraction volumique de solide (et donc de catalyseur) élevée et un faible mélange axial.

Un réacteur à lit fixe (Figure 1) est constitué d'une colonne verticale remplie de particules de catalyseur qui forment un lit granulaire immobile. Les dimensions caractéristiques d'un réacteur industriel sont 2 à 5 mètres de diamètre et jusqu'à 15 mètres de haut. Le diamètre des particules est de quelques millimètres. Le lit de particules est traversé par le gaz et le liquide à co-courant descendant, à co-courant ascendant ou à contre-courant (Figure 1). Cette thèse se focalise sur l'écoulement gaz/liquide co-courant descendant, le plus rencontré dans le domaine pétrolier. En effet, de nombreuses réactions pétrochimiques sont mises en œuvre en lit fixe triphasique en écoulement co-courant descendant, encore appelé lit ruisselant ou trickle bed. C'est le cas de l'hydrodésulfuration des coupes pétrolières, l'hydrocracking catalytique, l'hydrogénation sélective des coupes de vapocraqueur, l'hydrodéazotation et l'oxydation catalytique [Dudukovic et coll., 2002].



**Figure 1 : Représentation des réacteurs à lit fixe**

Opérer à co-courant descendant présente de nombreux avantages : traiter des débits plus importants qu'à contre-courant en évitant l'engorgement et assurer une meilleure stabilité mécanique du lit qu'à co-courant ascendant en évitant la fluidisation et donc l'attrition des grains de catalyseur. Ce fonctionnement profite de la gravité pour limiter les coûts d'énergie mécanique.

Ce type de fonctionnement présente également quelques inconvénients. En écoulement ruisselant, il est difficile d'évacuer les calories lorsque le réacteur est le siège de réactions fortement exothermiques. Des points chauds peuvent en effet apparaître dans les zones mal irriguées. Ce problème est plus limité quand le liquide est uniformément réparti sur la section du réacteur et que le solide est correctement mouillé par le liquide. Il est donc impératif d'assurer une distribution homogène de la phase liquide en tête de réacteur.

L'hydrodynamique dans les systèmes triphasiques revêt une importance primordiale et a une forte influence sur les performances de ces réacteurs. Le régime d'écoulement, la qualité de la distribution des fluides, la perte de pression et la rétention des phases sont donc autant de facteurs et paramètres essentiels à la compréhension des réacteurs à lit fixe à co-courant descendant.

### 1.1. Régimes d'écoulement

L'interaction entre les phases dans un réacteur à lit fixe se traduit par l'existence de différents régimes d'écoulement qui dépendent de la vitesse et des propriétés physico-chimiques des phases fluides, ainsi que des propriétés géométriques et physico-chimiques des particules solides. Il est important de noter que la surface de contact entre phases varie fortement suivant le régime d'écoulement. Pour mieux comprendre les mécanismes de transfert entre les phases dans un réacteur à lit fixe, il est indispensable de pouvoir identifier les différents régimes et de déterminer leurs frontières.

La littérature est riche en travaux dédiés à la description des régimes et à la détermination des zones de transition. Les deux principales techniques expérimentales sont l'observation visuelle et la mesure de la perte de pression. L'étude de Ng et Chu [1987], la plus couramment citée, décrit quatre régimes distincts en écoulement à co-courant descendant :

#### ☞ *Régime ruisselant (Figure 2a)*

Ce régime est également appelé régime de faible interaction car le gaz et le liquide s'écoulent séparément sans influence de l'un sur l'autre (sauf à pression élevée [Wammes et coll., 1991a]). Suivant son débit, le liquide s'écoule sur le solide sous forme de film, de filets ou de gouttelettes : cette texture d'écoulement a été décrite par Lespinasse [1962] puis Charpentier et coll. [1968a et b] qui ont montré que l'écoulement ruisselant sur les garnissages des colonnes d'absorption était hétérogène et pouvait être considéré comme la distribution spatiale de structures isotropes, les films, et anisotropes, les ruisselets et de gouttes. Dans les trickle-beds, les gouttes sont probablement absentes. Par contre, des films, des poches de liquide quasi stagnantes et peut-être des ruisselets existent. Le gaz occupe quant à lui l'espace inter-granulaire et constitue la phase continue. Ce régime est également caractérisé par de faibles vitesses superficielles de liquide (1 à 10 mm/s) et d'assez fortes vitesses superficielles de gaz (1 à 100cm/s). Dans ce régime, on distingue encore deux régions. Lorsque les vitesses de liquide sont très faibles (<10mm/s, valeur limite généralement admise), une partie du catalyseur n'est pas mouillée, ce qui peut limiter l'évacuation de la chaleur produite par des réactions exothermiques, diminuer le transfert de matière liquide-solide et augmenter le transfert direct du gaz vers le catalyseur, donc modifier les performances du réacteur. Ce régime se nomme régime ruisselant à mouillage partiel. Lorsque la vitesse de liquide augmente, la surface mouillée augmente jusqu'à ce que le catalyseur soit

complètement recouvert par un film liquide, ce qui correspond au régime ruisselant à mouillage total.

Dans le cadre de cette thèse, c'est le régime ruisselant à mouillage partiel qui est étudié.

#### ☞ **Régime pulsé (Figure 2b)**

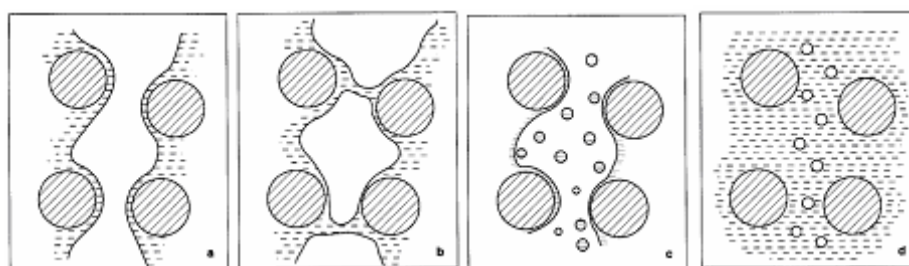
A partir du régime ruisselant, en augmentant les débits de gaz et/ou de liquide, on atteint les régimes de fortes interactions comme le régime pulsé. Ce régime est caractérisé par le passage successif de poches riches en gaz, des films de liquide recouvrant néanmoins la surface du solide, et de bouchons riches en liquide qui contiennent des petites bulles de gaz. Ce régime étant relativement instable, il est peu utilisé industriellement.

#### ☞ **Régime brouillard (Figure 2c)**

Pour les faibles débits de liquide et les très forts débits de gaz, le régime brouillard apparaît. Du fait de l'importance des forces de cisaillement exercées par le gaz sur le liquide, de petites gouttes de liquide sont entraînées par le gaz et forment un brouillard.

#### ☞ **Régime à bulles (Figure 2d)**

Ce régime se manifeste pour de fortes vitesses de liquide et de faibles vitesses de gaz. Des bulles de gaz légèrement allongées sont dispersées dans la phase liquide qui devient alors la phase continue. Si l'on augmente le débit gazeux, la forme des bulles devient de plus en plus irrégulière.

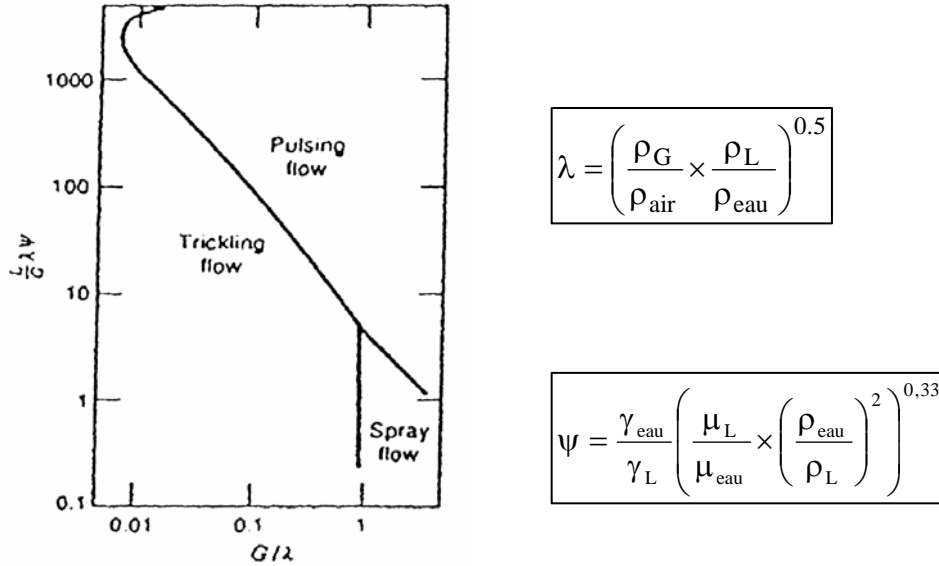


**Figure 2 :** Représentation des différents régimes d'écoulement dans un réacteur à lit fixe arrosé  
a) régime ruisselant, b) régime pulsé, c) régime brouillard, d) régime à bulles

De nombreux diagrammes ont été établis pour identifier les zones de transition, mais peu d'auteurs ont mené une étude théorique de ces phénomènes de transitions. Les premières études se sont intéressées principalement au système air-eau [Sato et coll., 1973]. Puis des mesures réalisées avec des liquides organiques ont conduit à proposer des cartes de régimes



extrapolables à différents fluides avec un système de coordonnées permettant de tenir compte des propriétés physico-chimiques des fluides. Charpentier [1976] ont ainsi établi les coordonnées et la carte suivantes :



**Figure 3 : Carte des régimes d'écoulement en réacteur à lit fixe à co-courant descendant d'après Charpentier [1976]**

(les propriétés des fluides de référence – eau et air – y sont estimées à 293 K et 1 bar)

La plupart des cartes ont été établies à pression atmosphérique. Or, certains auteurs [Wammes et coll., 1990] ont montré que la pression avait une influence non négligeable sur les transitions de régimes. En effet, la transition entre régime ruisselant et régime pulsé est obtenue à vitesse liquide plus importante pour la même valeur de la vitesse de gaz lorsque l'on travaille à pression élevée. Larachi et coll. [1993] ont donc proposé de modifier les coordonnées de Charpentier en introduisant un facteur correctif  $\Phi$  pour tenir compte de l'effet de la masse volumique du gaz et donc de la pression. La transition entre régime ruisselant et régime pulsé est alors donnée par l'équation :

$$\frac{L\lambda\psi\Phi}{G} = \left(\frac{G}{\lambda}\right)^{-1,25} \quad \text{avec} \quad \Phi = \frac{1}{4,76 + 0,5 \frac{\rho_G}{\rho_{\text{air}}}}$$

## 1.2. Perte de pression

Plus la perte de pression est forte et plus l'énergie à fournir pour mettre en mouvement les deux phases fluides est importante. C'est donc un paramètre clé dans la conception et l'exploitation des réacteurs à lit fixe. La perte de pression est la somme de deux composantes : la composante statique, liée au poids des fluides qui change de signe avec le sens d'écoulement, et la composante dynamique qui a fait l'objet de nombreux travaux.

### a) Modèles de perte de pression

De nombreux auteurs ont développé des modèles et des corrélations, principalement à pression atmosphérique, pour calculer la composante dynamique de la perte de pression le long du réacteur (annexe 1.1). Trois familles peuvent être distinguées :

#### ☞ *Corrélations de type Lockhart-Martinelli*

L'approche proposée par Lockhart et Martinelli [1949] permet initialement de représenter la perte de charge d'un écoulement gaz-liquide à travers une conduite horizontale. Elle relie la perte de charge diphasique aux pertes de charge monophasiques de chacune des deux phases aux débits de l'écoulement diphasique. Les corrélations de Charpentier [1969], Rao [1983] ou encore Midoux [1976] pour le lit fixe arrosé sont basées sur ce principe.

Pour pouvoir les utiliser, il est donc indispensable de connaître les pertes de charge des écoulements monophasiques, qui sont généralement calculées par l'équation d'Ergun [1952].

#### ☞ *Corrélations basées sur les variables de fonctionnement du réacteur et les caractéristiques du milieu granulaire*

Alors que les relations précédentes faisaient intervenir les pertes de pression monophasiques, les corrélations de cette famille utilisent des nombres adimensionnels basés sur les variables opératoires du réacteur, les propriétés physiques des phases fluides et les caractéristiques du lit granulaire. Les corrélations de Turpin et Huntington [1967], Specchia et Baldi [1977], et Sai et Varma [1987] sont de ce type.

Un peu comme les modèles de la famille précédente, ces corrélations sont établies sur un domaine expérimental limité et sont difficilement extrapolables aux conditions industrielles.

☞ *Modèles semi-empiriques basés sur la loi d'Ergun.*

Les modèles de ce dernier groupe sont basés sur l'adaptation de l'équation d'Ergun [1952] aux écoulements diphasiques gaz-liquide. Sweeney [1967] a ainsi étudié un écoulement en régime ruisselant. Il a appliqué l'équation d'Ergun à chacune des deux phases fluides en considérant uniquement pour chacune d'entre elle la fraction de volume intergranulaire occupée par la phase étudiée. Les deux coefficients d'Ergun doivent être déterminés expérimentalement pour chaque lit particulier et pour chaque fluide, impliquant des mesures de pertes de pression monophasiques. Holub et coll. [1992, 1993] ont eu une approche phénoménologique en représentant l'espace vide entre les grains de catalyseur par une fente inclinée. Le liquide ruisselle sur les parois de la fente et le gaz s'écoule au centre, comme dans un écoulement ruisselant. La loi d'Ergun intervient dans la modélisation de la force d'interaction liquide-solide. Ce modèle, dont la forme est identique au modèle de Sweeney, fait intervenir deux paramètres à identifier expérimentalement. Dans ce type de modèle, les interactions entre phases fluides sont négligées. Attou et coll. [1999] ont également élaboré un modèle physique basé sur l'écriture des bilans de quantité de mouvement des deux phases et prenant en compte les forces d'interaction liquide/solide, gaz/liquide et gaz/solide. Ce modèle permet de prédire la perte de pression et la rétention liquide sans nécessiter l'identification de paramètres autres que les coefficients de l'équation d'Ergun. Ce type d'approche plus physique est intéressant, car il permet de faire intervenir le taux de mouillage dans l'expression des bilans de forces interfaciales.

b) Principales tendances

La littérature donne les principales tendances suivantes quant à l'influence des paramètres opératoires sur la perte de pression diphasique :

La perte de pression augmente avec le **débit des fluides**, linéairement à faibles débits et suivant le carré du débit aux valeurs plus élevées. Généralement, la perte de pression croît plus vite avec le débit de liquide qu'avec le débit de gaz [Larachi, 1991]. Il apparaît également que l'influence du débit de gaz augmente à mesure que l'on augmente le débit de liquide [Al-Dahhan, 1997].

Lors de la transition d'un **régime d'écoulement** à un autre, il n'a été observé aucun changement brusque du comportement de la perte de pression. Certains auteurs [Rao et coll., 1983, Sai et Varma, 1987] ont simplement noté que la perte de pression augmentait plus vite avec la vitesse des fluides dans le régime ruisselant que dans les autres régimes.

Le **sens de l'écoulement** n'a que très peu d'influence sur la perte de charge diphasique en régime de fortes interactions où les effets d'inertie des fluides sont largement prépondérants devant celui de la gravité [Ellman, 1988 ; Yang et coll., 1992]. Specchia et coll. [1974] et Larachi [1993] ont ainsi constaté une influence limitée du sens de l'écoulement sur la perte de charge avec des conclusions cependant contradictoires.

Les tendances observées en lit fixe en écoulement monophasique sont confirmées en écoulement diphasique :

- la perte de pression augmente avec la **viscosité dynamique** [Sai et Varma, 1987], et avec la tension de surface du liquide.
- la **porosité du lit** a une influence importante sur la perte de pression. Une diminution de porosité de 2 % engendre une augmentation des pertes de pression proche de 15%.
- La perte de pression augmente quand le diamètre équivalent des particules diminue. La surface de contact liquide/solide augmente lorsque le diamètre des particules diminue, ce qui induit une augmentation des forces interfaciales liquide/solide.

Certains auteurs [Ellman et coll., 1988 ; Wammes et coll., 1991a] ont montré que la perte de pression augmentait avec la **pression de fonctionnement**, à vitesses superficielles de gaz et de liquide constantes. Cet effet est dû à l'augmentation de la masse volumique du gaz.

L'influence de l'**hystérésis** de mouillabilité du catalyseur sur la perte de pression a été étudiée par certains auteurs [Kan et Greenfield, 1978 ; Levec et coll., 1986 ; Lazzaroni et coll., 1989]. Ils ont montré qu'à débits massiques de liquide et de gaz fixés, la perte de pression était plus élevée lorsque l'on travaillait à débit croissant de gaz plutôt qu'à débit décroissant. Par contre, ils ont relevé l'effet inverse pour le débit de liquide : la perte de pression est plus faible lorsque le débit de liquide est progressivement augmenté au lieu d'être progressivement diminué. D'autres travaux [Larachi, 1991 ; Wammes et coll., 1991a] n'ont montré aucun effet d'hystérésis.

### 1.3. Rétention liquide

La rétention liquide est un paramètre important pour caractériser l'hydrodynamique du réacteur à lit fixe. Elle influe sur le contact liquide-solide, le taux de mouillage des particules, les transferts de matière et de chaleur (qui varient avec la vitesse interstitielle et l'épaisseur du film), et évidemment sur le temps de séjour du liquide dans le réacteur.

#### a) Les différentes composantes de la rétention liquide

La **rétention liquide**  $\varepsilon_L$  est définie comme le rapport entre le volume total de liquide présent dans le réacteur et le volume du réacteur. La **saturation liquide**  $\beta_L$  est définie comme le rapport entre le volume de liquide externe et le volume intergranulaire. Il existe donc une relation entre ces deux grandeurs,  $\varepsilon_L = \varepsilon_B \beta_L$ ,  $\varepsilon_B$  étant la porosité du lit.

Si le catalyseur est poreux, la **rétention totale**,  $\varepsilon_{Lt}$  est la somme de deux contributions, la **rétention interne**,  $\varepsilon_{L_{int}}$ , qui correspond au volume de liquide contenu dans les pores de la particule (et se confond souvent avec la porosité interne de la particule  $\varepsilon_i$  car, par capillarité, les pores sont généralement entièrement remplis de liquide), et la **rétention externe**,  $\varepsilon_{L_{ext}}$ , que l'on peut encore diviser en deux composantes : les rétentions statique et dynamique. La **rétention statique**,  $\varepsilon_{LS}$ , est la fraction de volume occupée par le liquide au repos, c'est-à-dire le liquide qui stagne aux points de contact particule-particule et particule-paroi lorsque le réacteur est en fonctionnement. Il n'est cependant pas prouvé que cette fraction restée immobile en présence d'écoulement soit identique à la fraction liquide retenue dans le lit à l'arrêt de l'écoulement. La rétention statique dépend surtout des propriétés du liquide et de l'affinité de ce dernier pour le catalyseur. La **rétention dynamique**,  $\varepsilon_L$ , est la fraction de volume occupée par le liquide en mouvement dans le réacteur et dépend des caractéristiques du lit, des propriétés physico-chimiques du liquide et évidemment des débits de liquide et de gaz.

$$\text{Donc, } \varepsilon_{Lt} = \varepsilon_{L_{int}} + \varepsilon_{L_{ext}} = \varepsilon_{L_{int}} + \varepsilon_{LS} + \varepsilon_L$$

**Equation 1.1**

b) Les techniques de mesure

La littérature propose plusieurs techniques de détermination des composantes de la rétention [Attou et Boyer, 1999] :

- **La méthode gravimétrique** : le réacteur est pesé en lit noyé de liquide et à sec, la différence correspondant au volume vide total. En comparant le poids du lit noyé de liquide et en fonctionnement triphasique, la rétention externe peut être déterminée. Après drainage du lit, cette méthode permet également d'accéder à la valeur de la rétention statique. Mais elle se heurte au problème du poids important des organes auxiliaires et de la précision de la mesure pour les grosses colonnes.
- **La méthode volumétrique** : l'alimentation et le soutirage du liquide sont coupés simultanément. Le volume de liquide récupéré par drainage du lit donne accès à la rétention dynamique.
- **Le traçage de la phase liquide** : cette technique repose sur l'analyse de la distribution de temps de séjour du liquide, et est donc très sensible à la qualité de la distribution de ce dernier. En supposant que l'écoulement peut être décrit par un modèle piston-dispersif et que le transfert de matière avec les zones stagnantes est très lent, le moment d'ordre 1 de la distribution, c'est-à-dire le temps de séjour du traceur dans le réacteur  $\tau$ , permettrait alors d'accéder à la rétention dynamique selon l'équation 1.2 (la contribution des zones stagnantes étant négligée car présente seulement dans la traînée, et noyée dans le bruit du signal).

$$\varepsilon_L = \frac{V_{LS}\tau}{L} - (1 - \varepsilon_B)\varepsilon_i \quad \text{Equation 1.2}$$

- **La méthode conductimétrique** : La conductivité électrique du lit traversé par le liquide est fonction de la rétention totale. Mais cette technique ne peut être utilisée qu'en écoulement à bulles et en présence d'un liquide électrolytique.
- **La méthode gammamétrique** : L'atténuation d'un rayonnement de photons gamma est mesurée au travers du réacteur en écoulement gaz/liquide et après drainage. Cette technique permet d'évaluer la rétention liquide dynamique, connaissant l'atténuation du rayonnement dans un réacteur drainé [Boyer et Fanget, 2002].
- **L'Imagerie à Résonance Magnétique** : Cette technique, détaillée plus avant paragraphe 2.3.d), permet de déterminer la répartition de la rétention suivant des sections de lit catalytique [Gladden et coll., 2002].

Deux méthodes se dégagent, les méthodes de traçage et volumétrie, qui devraient conduire en théorie à la même valeur, mais il n'est pas du tout certain que les zones mal irriguées détectées par traçage correspondent aux zones résiduelles de liquide mesurées par la technique volumétrique.

L'interprétation des résultats reste très délicate avec des particules poreuses, car la queue de signal est due à la fois aux zones stagnantes et à la diffusion du traceur dans les pores, les distributions étant très étalées et l'estimation précise du temps de séjour difficile. La méthode volumétrique est relativement simple de mise en œuvre mais il est très difficile de savoir si le volume de liquide recueilli correspond bien à la rétention dynamique. En effet, comme nous l'avons déjà suggéré, le liquide externe qui, après drainage, reste fixé entre les particules par capillarité n'a pas nécessairement le même volume que celui qui « stagne » pendant l'écoulement. Yang et coll. [1989] présentent les avantages et inconvénients de ces différentes méthodes dans un article très complet. L'annexe 1.2 regroupe un certain nombre de corrélations obtenues à partir de ces techniques.

### c) Principales tendances

La littérature comporte une quantité importante de travaux sur l'impact des conditions opératoires et des propriétés des fluides sur la rétention.

**La rétention statique** (mesurée par gravimétrie) n'est pas affectée par les débits de gaz et de liquide et par la viscosité du liquide. Par contre, l'affinité liquide/solide tient un rôle important [Ortiz-Arroyo et coll., 2003]. En effet, lorsque l'angle de contact augmente, la rétention statique augmente, les ménisques de liquide étant plus volumineux.

La rétention liquide dynamique augmente avec le **débit de liquide** et diminue quand le **débit de gaz** augmente [Larachi, 1991]. La majorité des auteurs [Yang, 1989 ; Boyer et Fanget, 2002] montre que l'effet du débit de liquide est beaucoup plus marqué que celui du débit de gaz.

La rétention dynamique croît avec la **viscosité dynamique** du liquide à débits de gaz et de liquide fixés [Ellman et coll., 1990], le frottement liquide-solide augmentant, le film s'écoule plus lentement. Par contre, la rétention dynamique diminue lorsque la **tension de surface** augmente.

La **pression de fonctionnement** n'a pas d'influence sur la rétention statique [Wammes et coll., 1991b], mais la rétention dynamique augmente avec la pression à débits

massiques de liquide et de gaz donnés, le gaz occupant moins d'espace intergranulaire lorsque la pression de travail augmente.

Enfin, certains auteurs se sont penchés sur le problème de la **mouillabilité** du solide par le liquide et de son influence sur la rétention dynamique. Goto et coll. [1984] ont utilisé des particules hydrophobes, recouvertes de polytétrafluoroéthylène, et ont montré que la saturation liquide est plus faible quand la mouillabilité diminue. Par contre, Larachi et coll. [1991a], en utilisant des particules théoriquement hydrophobes, n'ont pas observé d'influence de l'état de surface des particules sur la rétention et ont attribué ce résultat à l'encrassement du réacteur qui rendrait leurs particules mouillables.

#### 1.4. Distribution du liquide

La distribution du liquide apparaît comme un élément clé en réacteur à lit fixe en régime ruisselant. En effet, une mauvaise distribution peut entraîner une mauvaise utilisation du catalyseur, une désactivation rapide dans certaines régions ou même une instabilité thermique.

Une diminution de la perte de charge et de la rétention liquide indique une augmentation de la mal-distribution mais ne permet en aucun cas une description quantitative de cette dernière [Marcandelli et coll., 2000]. Des sondes locales (thermiques ou optiques) sont souvent utilisées pour accéder à la distribution liquide à l'échelle du millimètre. La tomographie gamma est également utilisée pour accéder à la répartition des rétentions liquide et gaz suivant une section du lit catalytique et éventuellement pour quantifier les performances de différents distributeurs industriels [Toye, 1997 ; Boyer et Fanget, 2002].

Ces mal-distributions, et notamment les écoulements préférentiels en paroi, sont réduites en présence de gaz et lorsque les **débits de liquide et de gaz** augmentent [Kundu et coll, 2001]. Borremans et coll. [2004], en travaillant sur une colonne de 30 cm de diamètre munie de 9 collecteurs, ont observé que le facteur de mal-distribution était minimal pour une vitesse de liquide de l'ordre de 6 mm/s, vitesse qui correspondrait aussi à l'apparition du mouillage total du catalyseur.

Ng et Chu [1987] ont mis en évidence l'importance du **distributeur** en montrant qu'une mauvaise distribution du liquide à l'entrée du réacteur conduit à la formation de zones du lit non irriguées par le liquide et donc complètement inutilisées. Marcandelli [1999] a confirmé cette tendance en montrant qu'une distribution idéale n'assurait pas forcément une



répartition parfaite le long du réacteur mais que dans tous les cas, le lit catalytique ne permet pas de corriger les défauts de distribution à l'entrée du réacteur. Toye [1997] a également prouvé par tomographie à rayons X que l'effet du distributeur s'estompe lorsque l'on s'éloigne du sommet du lit.

Le **mode de remplissage** de la colonne, notamment pour les particules cylindriques, peut également entraîner une mauvaise distribution du liquide, particulièrement si les particules sont préférentiellement orientées dans une direction donnée. Al-Dahhan et coll. [1995a] ont montré que l'ajout de fines (particules non poreuses de diamètre 10 fois inférieur au diamètre des particules de catalyseur) permettait de limiter l'effet des hétérogénéités de remplissage du lit et donc d'améliorer la répartition du liquide sur la section du réacteur en augmentant le nombre de points de contact solide-solide et en favorisant le mouillage du lit. Toye [1997] illustre par des images obtenues tomographie à rayons X l'étroite corrélation qui existe entre la distribution du solide et celle des films et des ruisselets.

Le degré de vide du réacteur est toujours plus élevé près de la paroi, le liquide a donc tendance à s'y écouler préférentiellement, ce qui peut limiter fortement les performances du réacteur. Ce phénomène dépend principalement du rapport diamètre de colonne sur diamètre de particules : plus ce rapport est élevé, et moins il y a d'écoulement préférentiel de liquide en paroi. De nombreux auteurs [Hersowitz et Smith, 1978] ont montré qu'un rapport compris entre 12 et 25 limitait fortement **l'écoulement en paroi**. Kundu et coll. [2001] ont également montré que l'écoulement en paroi diminuait lorsque la tension superficielle et la masse volumique du liquide augmentaient. En effet, le film liquide est plus fin lorsque la tension de surface diminue et la distribution liquide est alors meilleure.

Ravindra et coll. [1997] ont également montré l'importance que pouvait présenter le **prémouillage** du lit sur la distribution du liquide. Les auteurs ont utilisé un lit rectangulaire chargé de particules de verre ou d'alumine poreuse. Le liquide coloré pouvait être alimenté par deux distributeurs différents : un réseau de capillaires ou un tube unique placé au centre du réacteur. Le fluide était récupéré en fond de colonne par plusieurs collecteurs. Ils ont constaté qu'un lit prémouillé conduisait à une répartition rapide et uniforme du liquide sur la section mais que l'effet du prémouillage était moins prononcé pour les particules poreuses. Par contre, un lit non prémouillé présentait de fortes hétérogénéités radiales et donc une mauvaise utilisation du catalyseur. Van der Merwe et Nicol [2005] distinguent deux modes de prémouillage, celui de Levec, où le lit est d'abord noyé de liquide puis drainé complètement avant de fixer le débit désiré, et celui de Kan, où le prémouillage est effectué en régime pulsé puis le débit de liquide diminué jusqu'au débit opératoire. Les auteurs montrent que le

prémouillage de Kan est de loin le plus efficace, la rétention liquide pouvant doubler à même vitesse superficielle de liquide entre les prémouillages de Kan et Levec.

### 1.5. Dispersion axiale en phase liquide

Le modèle piston est le plus simple pour décrire l'écoulement dans un réacteur à lit fixe, mais conduit à surestimer les performances du réacteur du fait de la turbulence, de l'effet des parois ou encore de la vitesse de glissement entre les deux phases en écoulement. Le modèle piston-dispersion est donc fréquemment utilisé pour traduire l'écart à l'idéalité en faisant intervenir un terme de dispersion axiale obéissant à une loi de Fick et qui conduit à écrire le flux de matière axial sous la forme :

$$N = V_{LS} \times C - \varepsilon_L D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \quad \text{Equation 1.3}$$

La dispersion axiale est généralement présentée sous forme d'un nombre adimensionnel reliant  $D_{ax}$  à la vitesse interstitielle  $V_{LS}/\varepsilon_L$  et à une longueur caractéristique : la taille des particules (nombre de Bodenstein,  $Bo = \frac{V_{LS} d_p}{\varepsilon_L D_{ax}}$ ) ou la longueur du réacteur (nombre de

$$\text{Peclet, } Pe_L = \frac{V_{LS} L}{\varepsilon_L D_{ax}}).$$

Le coefficient de dispersion axiale  $D_{ax}$  de la phase liquide est une fonction du **débit de liquide**, des **propriétés du liquide** et des **caractéristiques du solide**. Par contre, le débit de gaz n'a que très peu d'effet sur la dispersion axiale liquide [Nigam et coll., 2001]. En régime ruisselant, le nombre de Peclet est généralement supérieur à 100 et donc l'écart à l'idéalité faible.

Deux autres grandeurs sont particulièrement importantes pour caractériser les performances des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant et sont l'objet de cette étude : le taux de mouillage et les coefficients de transfert de matière. Ces grandeurs font donc l'objet de deux parties détaillées de l'étude bibliographique.

## 2. Le mouillage en réacteur à lit fixe

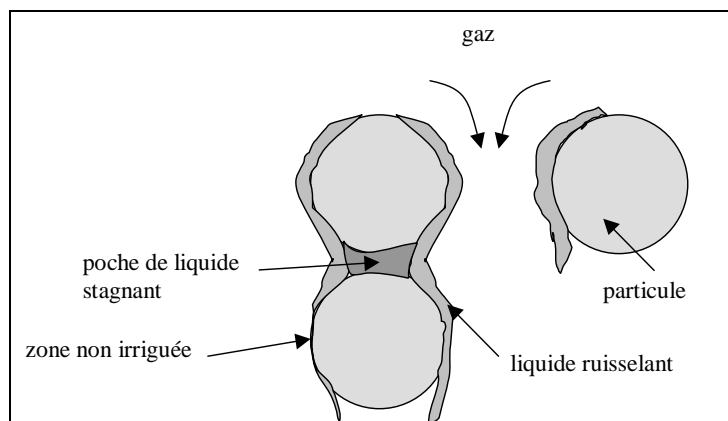
### 2.1. Phénoménologie du mouillage

Une modélisation locale du phénomène de ruissellement en réacteur à lit fixe est quasiment impossible, car elle nécessiterait l'écriture des lois traduisant l'affinité entre les phases et la stabilité des films en écoulement pour une géométrie a priori aléatoire d'empilement des grains. C'est pourquoi la plupart des auteurs se sont intéressés à des géométries beaucoup plus simples pour mieux comprendre la phénoménologie du mouillage, ou ont utilisé une grandeur purement géométrique, la fraction de surface mouillée, pour caractériser la mise en contact du liquide avec les particules de catalyseur, le plus souvent moyennée sur l'ensemble du lit.

Les premiers ont ainsi suivi l'écoulement d'un liquide sur un plan incliné, pour étudier les problèmes de déstabilisation d'un front liquide avançant sur le plan [Huppert, 1982 ; Schwartz, 1989 ; Moyle, 1999] ou encore pour déterminer le débit minimal permettant de recouvrir complètement la plaque [Bankoff, 1971 ; Wilson, 1974]. Ces auteurs ont montré qu'au début de l'expérience, à la sortie de l'injecteur, le front de liquide était rectiligne et horizontal mais qu'il se déstabilisait rapidement (instabilités de digitations) pour donner des filets plus rapides que le film en amont, et des arches sèches séparant les filets. En augmentant le débit liquide, l'écoulement reste stationnaire, les filets devenant simplement plus gros. Mais lorsque le débit critique est atteint, les lignes de contact délimitant les zones sèches deviennent instables et le liquide finit par recouvrir toute la surface de la plaque. Ils ont mis en évidence l'importance de la qualité de la surface sur la forme du front liquide. Podgorski [2000] a modélisé la zone sèche circonscrite par le film liquide.

Les autres auteurs ont pour la plupart utilisé la notion de taux de mouillage en lit fixe, défini comme le rapport entre l'aire interfaciale externe du catalyseur irriguée par le liquide - moyennée dans le temps - et l'aire interfaciale externe totale :  $f = \frac{a_{LS}}{a}$ . Dans le cas usuel

d'un catalyseur poreux, il faut en fait distinguer le **taux de mouillage externe**  $f$ , qui correspond à la définition précédente, et le **taux de mouillage interne** qui représente la fraction de surface intraparticulaire mouillée par le réactif liquide. Par ailleurs, la distinction n'est pas toujours mesurable entre zones mouillées par du liquide en écoulement ou par des poches statiques (Figure 4).

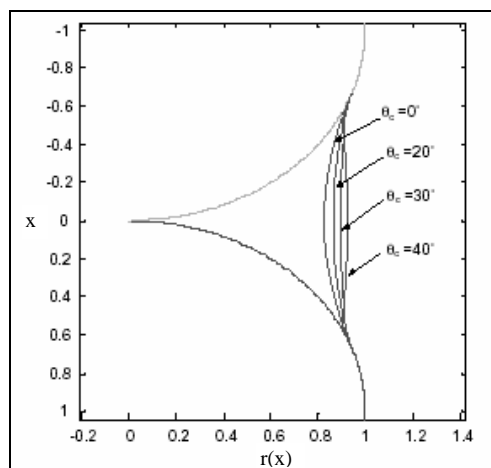


**Figure 4 :** Ecoulements de gaz et de liquide autour des particules

Le taux de mouillage interne est généralement supposé égal à un (sauf dans le cas de réactions fortement exothermiques), car les pores des particules sont remplis de liquide par capillarité [Colombo et coll., 1976]. Dans la suite du manuscrit, le taux de mouillage correspond implicitement au taux de mouillage externe. Les performances des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant sont donc liées au taux de mouillage externe, mais la vitesse globale de réaction en dépendra plus ou moins selon la nature des réactifs limitants (volatils ou non) et l'importance de la résistance aux transferts de matière externes et internes.

De façon surprenante, peu d'études portent sur l'effet de la mouillabilité statique, traduisant l'affinité entre le solide et le liquide sans écoulement, sur le taux de mouillage en lit fixe ruisselant ou même sur la répartition du liquide aux points de contact.

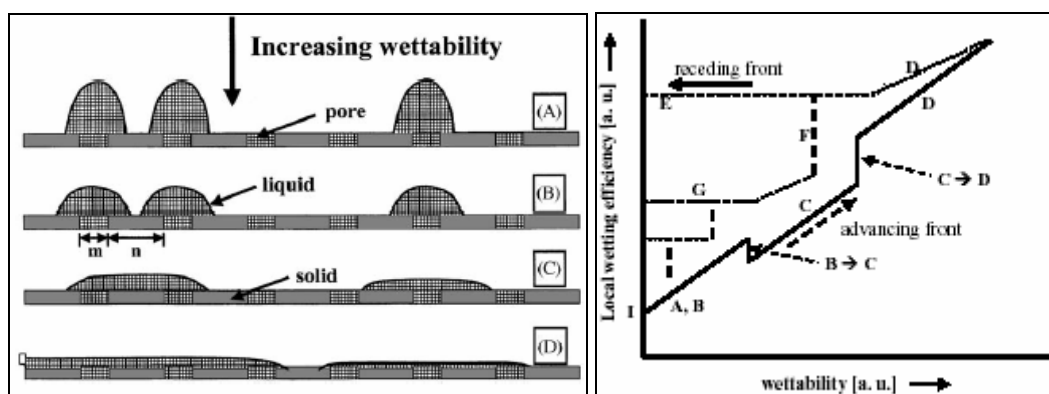
Ortiz-Arroyo et coll. [2003] ont montré de manière théorique, en résolvant l'équation de Young-Laplace sur deux sphères identiques en contact sur une verticale, que l'angle de contact avait une influence importante sur le ménisque qui se forme entre deux particules en contact dans un réacteur à lit fixe. En effet, l'angle de contact affecte directement la forme du ménisque et la quantité de liquide retenue au niveau de ce dernier. Plus l'angle de contact est élevé, plus le volume de liquide retenu au niveau du ménisque est important et plus la résistance au drainage, et donc la rétention statique associée, est forte.



**Figure 5 : Influence de l'angle de contact sur la taille du ménisque liquide (Ortiz-Arroyo et coll., 2003)**

Khanna et Nigam [2002] ont développé une approche conceptuelle dans le but de mieux comprendre le lien entre mouillage et mouillabilité d'un support poreux. Ils partent du principe que les pores du solide sont remplis de liquide.

Contrairement à l'intuition, les auteurs envisagent que le taux de mouillage n'augmente pas régulièrement avec la mouillabilité (Figure 6a et Figure 6b). Quand la mouillabilité est très faible, le liquide circule sur le solide sous forme de filets qui vont de pores en pores (cas A). Le mouillage augmente d'abord progressivement avec la mouillabilité (B), jusqu'à atteindre une phase de transition pour laquelle il diminue, du fait de la coalescence des filets liquide (transition B à C). Après une nouvelle augmentation régulière (C), le taux de mouillage croît brusquement (transition C à D), à mouillabilité constante, lorsque le ruisseau recouvre des pores remplis de liquide. Ensuite le mouillage augmente de nouveau (D) jusqu'à ce que le liquide recouvre complètement le solide.



**Figure 6 : Effet de la mouillabilité sur le taux de mouillage [Khanna et Nigam, 2002],  
a) Schéma de principe, b) Evolution de f avec la mouillabilité**

Ils montrent par ailleurs que le mouillage présente un phénomène d'hystérésis. En partant d'une mouillabilité élevée et en la réduisant progressivement, on ne retrouve pas le même taux de mouillage qu'en suivant le chemin inverse, le taux de mouillage résiduel étant plus élevé lorsque l'on passe des mouillabilités élevées aux mouillabilités plus faibles.

Ces représentations, mettant en avant un effet accélérateur de la porosité sur l'étalement du liquide dans la transition C à D, ont permis aux auteurs d'expliquer pourquoi Ravindra et coll. [1997] ont obtenu une meilleure distribution du liquide sur des particules poreuses que sur des particules pleines, alors que le matériau constituant les premières était a priori moins mouillable (Maiti et coll. [2004]).

Les auteurs ont par la suite confirmé cet effet sur une maquette modèle plane : le mouillage interne favorise le mouillage externe par la formation de ponts liquides. Les pores du catalyseur guident également le ruisseau liquide qui circule de pores en pores (Maiti et coll. [2005]). Remarquons toutefois que les « pores » dans ces expériences sont des orifices de plusieurs mm sans aucun rapport avec la taille caractéristique des pores d'un catalyseur.

Mais aucune étude découplant les effets de la physico-chimie et de l'hydrodynamique sur l'étalement du liquide n'a été menée dans le cas d'une géométrie complexe, proche de celle que l'on peut rencontrer dans un lit de particules. Il apparaît pourtant nécessaire de mener dans un lit granulaire une étude locale pour mieux comprendre les mécanismes qui y sont mis en jeu et la relation exacte qui existe entre mouillabilité et taux de mouillage.

Voyons dès à présent les différentes techniques décrites par la littérature pour mesurer ce taux de mouillage.

## 2.2. Techniques de mesure du taux de mouillage en réacteur à lit fixe

Les diverses techniques employées ces dernières années peuvent être classées en deux catégories : méthodes directes et indirectes. La technique d'IRM est classée ici dans les méthodes directes même si elle repose sur un traitement du signal très lourd pour déterminer les contours solides mouillés par le liquide.

✓ Les méthodes indirectes :

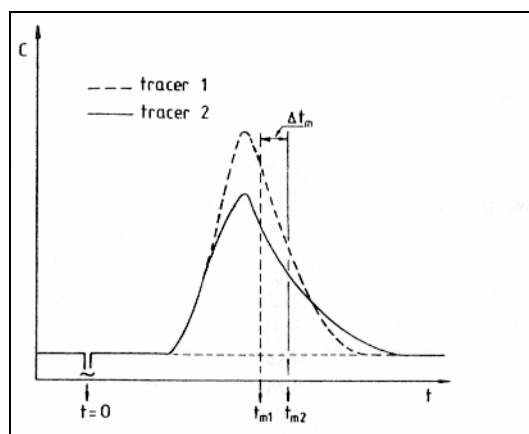
- traçage de la phase liquide ;
- méthode chimique ;
- mesure des gradients de pression.

✓ Les méthodes directes (imagerie) :

- Imagerie à Résonance Magnétique ;
- autres techniques optiques (colorimétrie).

a) Traçage

Le traçage de l'écoulement liquide est une méthode très répandue depuis 1976 [Colombo et coll., 1976, Burghardt et coll., 1990, Al-Dahhan et Dudukovic, 1995b] pour mesurer des taux de mouillage dans les réacteurs à lit fixe. Elle consiste à injecter un ou plusieurs traceurs, plus ou moins adsorbables, à l'entrée du réacteur et à suivre leur concentration en sortie. L'analyse du signal de concentration  $C(t)$  mesuré en sortie du réacteur, Figure 7, donne accès à la rétention liquide et au taux de mouillage.



**Figure 7 : Réponse impulsionnelle de deux traceurs adsorbables en lit ruisselant**  
[Burghardt et coll. , 1990]

Cette méthode suppose un modèle d'écoulement, le plus souvent du type piston-dispersion. Les hypothèses fondamentales des modèles proposés sont :

- le taux de mouillage interne est égal à 1,
- la concentration en traceur est homogène dans une couronne de rayon  $r$  à l'intérieur du grain (diffusion radiale uniquement), bien que le transfert en surface ne soit pas uniforme puisque le mouillage est partiel. Les approches ne sont pas toutes explicitement analogues mais conduisent généralement à ne considérer que la diffusion radiale.

L'évaporation du traceur est également supposée négligeable et le bilan de matière sur la phase gaz n'est donc pas résolu. Colombo et coll. [1976] ont utilisé un traceur adsorbable et analysé le signal de sortie correspondant à un échelon négatif de concentration en entrée.

Les équations de bilan matière en traceur dans le liquide irriguant le catalyseur et dans le liquide contenu dans les pores s'expriment alors sous la forme suivante (particules sphériques) :

$$\text{Bilan dans le liquide : } \frac{1}{\text{Pe}_L} \frac{\partial^2 C_L}{\partial x^2} - \frac{\partial C_L}{\partial x} - \frac{\partial C_L}{\partial T} - A \frac{(D_{e0})_{\text{app}} L}{r_p^2 v_L^*} \left( \frac{\partial C_i}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} f = 0 \quad \text{Equation 1.4}$$

$$\text{où } \text{Pe}_L = \frac{L V_{LS}}{\varepsilon_L D_{ax}}, \quad v_L^* = \frac{V_{LS}}{\varepsilon_L}, \quad x = \frac{z}{L} \text{ et } T = \frac{t v_L^*}{L}$$

Les auteurs n'intègrent pas directement le taux de mouillage aux équations de bilan de matière ( $f = 1$  dans l'équation 1.4), mais font porter ses effets uniquement sur la « diffusivité apparente »  $(D_{e0})_{\text{app}}$  à l'intérieur des grains.

$$\text{Bilan dans le grain : } \frac{\partial^2 C_i}{\partial \eta^2} + \frac{2}{\eta} \frac{\partial C_i}{\partial \eta} - \frac{r_p^2 v_L^* \varepsilon_i}{(D_{e0})_{\text{app}} L} \left[ \frac{\partial C_i}{\partial T} + \frac{1}{\varepsilon_i} \frac{\partial Q_{\text{ad}}}{\partial T} \right] = 0 \quad \text{Equation 1.5}$$

$$(\text{en lit noyé de liquide : } A = \frac{3(1-\varepsilon_B)}{\varepsilon_B} \text{ et en lit ruisselant : } A = \frac{3(1-\varepsilon_B)}{\beta_L \varepsilon_B})$$

$$\text{où } \frac{\partial Q_{\text{ad}}}{\partial T} \text{ peut s'écrire : } \frac{\partial Q_{\text{ad}}}{\partial T} = \rho_s (1-\varepsilon_i) \frac{\partial C_{\text{ad}}}{\partial T}$$

$$\text{avec soit } \begin{cases} C_{\text{ad}} = \varpi C_i \\ \frac{\partial C_{\text{ad}}}{\partial T} = \varpi \frac{\partial C_i}{\partial T} \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{(équilibre d'adsorption linéaire et} \\ \text{instantané - Colombo et coll., 1976)} \end{array}$$

$$\text{ou } \frac{\partial C_{\text{ad}}}{\partial T} = \frac{K_{\text{ad}} L}{v_L^*} \left( C_i - \frac{C_{\text{ad}}}{\varpi} \right) \quad \begin{array}{l} \text{(équilibre d'adsorption linéaire et non-} \\ \text{instantané, Burghardt et coll., 1990)} \end{array}$$

### Conditions aux limites pour le grain :

$$\text{Flux à la surface : } - \frac{(D_{e0})_{\text{app}}}{r_p} \left( \frac{\partial C_i}{\partial \eta} \right)_{\eta=1} = k_{LS} [(C_i)_{\eta=1} - C_L] \quad \text{Equation 1.6}$$

$$\text{Symétrie au centre : } \frac{\partial C_i}{\partial \eta} = 0, \quad \eta = 0, \quad T \geq 0, \quad x \geq 0 \quad \text{Equation 1.7}$$

### Conditions aux limites d'intégration :

<i>Conditions fermé-fermé</i> (Colombo et coll., 1976)	<i>Conditions ouvert-ouvert</i> (Burghardt et coll., 1990)
Condition en entrée : $\text{Pe}_L C_L^{0+} = \frac{\partial C_L^{0+}}{\partial x}, \quad x = 0, \quad T > 0$	$x = 0 : C_L(T) = \delta(T)$
Condition en sortie : $\frac{\partial C_L}{\partial x} = 0, \quad x = 1, \quad T \geq 0$	$x \rightarrow \infty : C_L(T) = 0$



**Condition initiale :**

<i>Echelon négatif de concentration en traceur</i> (Colombo et coll., 1976)	<i>Impulsion de traceur</i> (Burghardt et coll., 1990)
La concentration est maximale à $T = 0$ :	à $T = 0$ , $C_L = C_i = C_{ad} = 0$
$C_L = 1$ , $T = 0$ , $x > 0$	
$C_i = 1$ , $T = 0$ , $x \geq 0$	
La concentration est nulle à $T \rightarrow \infty$ :	
$C_L, C_i = 0$ , $T \rightarrow \infty$ , $x \geq 0$	

La transformée de Laplace  $\bar{C}_L(q)$  de la concentration adimensionnelle  $C_L(T)$  en sortie du réacteur ( $x=1$ ) est calculée. Les expressions des moments d'ordre 0 et d'ordre 1 de  $C_L(T)$  peuvent ensuite être établies à partir de la définition suivante des moments d'ordre n, valable pour les systèmes linéaires :

$$M_n = \int_0^\infty T^n C_L dT = \lim_{q \rightarrow 0} \left[ (-1)^n \frac{d^n}{dq^n} \bar{C}_L \right] \quad \text{Equation 1.8}$$

Pour un échelon à l'entrée, l'expression des moments est la suivante :

$$M_0 = 1 + \frac{A}{3} \varepsilon_i \left( 1 + \rho_s \varpi \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \right) \quad \text{Equation 1.9}$$

$$M_1 = \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{Pe_L} - \frac{1}{Pe_L^2} (1 - e^{-Pe_L}) \right] M_0^2 + \frac{Ar_p^2 v_L^* \varepsilon_i^2}{(D_{e0})_{app} L} \left( 1 + \rho_s \varpi \frac{(1 - \varepsilon_i)}{\varepsilon_i} \right)^2 \left( \frac{1}{45} + \frac{(D_{e0})_{app}}{9k_{LS} r_p} \right) \quad \text{Equation 1.10}$$

Le moment d'ordre 0 permet de vérifier l'hypothèse de mouillage interne total en comparant l'expression théorique à la mesure. Le moment d'ordre 1 permet de déterminer la diffusivité interne apparente  $(D_{e0})_{app}$  (l'estimation indépendante de  $k_{LS}$  et de  $Pe_L$  conduisant les auteurs à négliger leur influence sur  $(D_{e0})_{app}$ ).

La mesure des moments est effectuée en lit noyé puis en lit ruisselant, à même débit de liquide, Colombo et coll. définissant le mouillage externe comme le rapport de la diffusivité apparente en lit ruisselant,  $(D_{e0})_{app\ TB}$  sur la diffusivité en lit noyé,  $(D_{e0})_{LF}$ . Les auteurs le justifient par une augmentation du chemin suivi par une molécule de traceur lorsque seule une partie de la surface externe lui est accessible, ce qui se traduit par une diminution de la diffusivité apparente :

$$f = \frac{(D_{e0})_{appTB}}{(D_{e0})_{LF}} \quad \text{Equation 1.11}$$

Mais aucune relation théorique entre le taux de mouillage et le rapport des diffusivités apparente n'est proposée.

Par ailleurs, Colombo et coll. ont montré que le choix du traceur avait une influence sur les taux de mouillage obtenus, puisqu'ils obtiennent un mouillage total à une vitesse de liquide de 4 mm/s pour KCl et à 8 mm/s pour ZnSO<sub>4</sub>. Il est surprenant que les propriétés du traceur aient un effet sur la valeur du taux de mouillage. Le fait qu'ils aient utilisé un échelon de traceur composé de sels a toutefois pu jouer sur les propriétés de la phase liquide et modifier l'affinité de ce dernier pour le catalyseur. Dans tous les cas, travailler avec une impulsion de traceur est beaucoup plus économique en matière première.

De nombreux auteurs [Mills et Dudukovic., 1981 ; Sicardi et coll., 1980 ; Al-Dahhan et Dudukovic, 1995b] sont d'accord avec l'approche de Colombo et coll., mais pas avec leur définition de  $f$ . En effet, si pour une réaction du premier ordre par rapport au réactif liquide on écrit de deux manières différentes le module de Thiele  $\Phi_{TB}$ , qui quantifie la compétition entre réaction et transfert interne ( $\Phi_{TB} \ll 1$ , régime chimique ;  $\Phi_{TB} \gg 1$ , régime diffusionnel), une expression différente du taux de mouillage apparaît. D'après les travaux de Mills et coll. [1979], le module de Thiele en condition de mouillage partiel vaut alors (réactif liquide limitant) :

$$\Phi_{TB} = \frac{V_p}{S_p f} \left( \frac{k \rho_p}{(D_{e0})_{LF}} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 1.12}$$

Si l'on fait porter les effets du mouillage partiel uniquement sur la diffusivité interne, en définissant une diffusivité apparente, le module de Thiele pourrait également s'écrire :

$$\Phi_{TB} = \frac{V_p}{S_p} \left( \frac{k \rho_p}{(D_{e0})_{appTB}} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 1.13}$$

$$\text{En identifiant les deux expressions, on obtiendrait donc : } f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{appTB}}{(D_{e0})_{LF}}} \quad \text{Equation 1.14}$$

Quelle que soit la relation entre  $f$  et  $(D_{e0})_{app}$ , ses fondements théoriques restent incertains et à vérifier. En effet, ni Colombo et coll. [1976], ni Mills et coll. [1979] ne justifient théoriquement leur définition de  $f$  qui apparaît plutôt intuitive. Ces différents points seront discutés dans le chapitre V.

Al-Dahhan et Dudukovic [1995b] ont travaillé sur la réponse à une impulsion de traceur non-adsorbable, et proposent l'expression 1.15 liant  $(D_{e0})_{app}$  aux moments d'ordre 1 ( $\mu_1$ ) et 2 ( $\mu_2$ ), correspondant respectivement au temps de séjour moyen  $\tau$  et à la variance de la distribution  $\sigma^2$  ( $\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2$ ). Notons que les moments d'ordre 0 et 1 pour un échelon de traceur correspondent respectivement au moment d'ordre 1 et 2 d'une impulsion de traceur. L'expression 1.15 est valable aussi bien en lit noyé de liquide ( $\varepsilon_L = \varepsilon_B$ ) qu'en écoulement ruisselant, les auteurs négligeant comme précédemment l'influence de la dispersion axiale et du transfert de matière externe.

$$\frac{\sigma^2}{2\mu_1^2} = \frac{Q_L}{V_R \varepsilon_L} \frac{\frac{(1-\varepsilon_B)}{\varepsilon_L} \varepsilon_i \left[ \frac{r_p^2 \varepsilon_i}{15(D_{e0})_{appTB}} \right]}{\left[ 1 + \frac{(1-\varepsilon_B)}{\varepsilon_L} \varepsilon_i \right]^2} \quad \text{Equation 1.15}$$

Avec l'équation 1.14, il est alors aisé d'évaluer le taux de mouillage.

Burghardt et coll. ont eu une approche différente de celles de Colombo et Al-Dahhan, puisqu'ils ont mis en œuvre une technique à deux traceurs ayant des constantes d'adsorption suffisamment éloignées pour que la différence de leurs temps de séjour dans le réacteur soit mesurable. Ils supposent implicitement que le taux de remplissage des pores par le liquide est proportionnel au taux de mouillage externe et font apparaître  $f$  dans l'équation 1.4 ( $f \neq 1$ ). Cette hypothèse va à l'encontre de celles admises généralement et modifie l'expression du moment d'ordre 1.

Pour des traceurs de constantes d'adsorption respectives  $K_{ad1}$  et  $K_{ad2}$ , les temps de séjour moyens sont donnés par les expressions suivantes :

$$\text{Pour le traceur 1 : } \tau_1 = \frac{V_R}{Q_L} [\varepsilon_L + (1-\varepsilon_B)f(\rho_s(1-\varepsilon_i)K_{ad1} + \varepsilon_i)] \quad \text{Equation 1.16}$$

$$\text{Pour le traceur 2 : } \tau_2 = \frac{V_R}{Q_L} [\varepsilon_L + (1-\varepsilon_B)f(\rho_s(1-\varepsilon_i)K_{ad2} + \varepsilon_i)] \quad \text{Equation 1.17}$$

En déterminant le temps de séjour moyen pour les deux traceurs *dans les mêmes conditions hydrodynamiques*, il est donc possible de calculer le taux de mouillage selon :

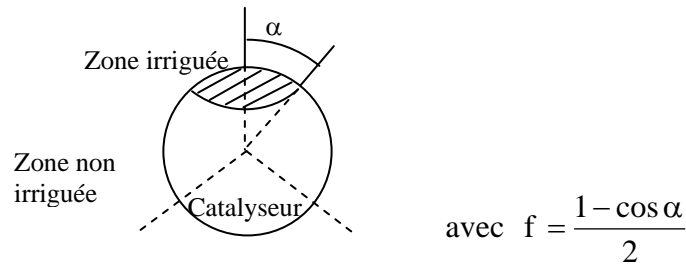
$$f = \frac{Q_L}{V_R \rho_u} \frac{(\tau_1 - \tau_2)_{TB}}{K_{ad1} - K_{ad2}} \quad (\text{avec } \rho_u = (1-\varepsilon_B)\rho_s(1-\varepsilon_i)) \quad \text{Equation 1.18}$$

La différence des constantes d'adsorption  $\Delta K_{ad}$  ( $\Delta K_{ad} = K_{ad1} - K_{ad2}$ ) est déterminée en réalisant des mesures en lit noyé de liquide :

$$\Delta K_{ad} = \frac{Q_L}{V_R \rho_u} (\tau_1 - \tau_2)_{LF} \quad \text{Equation 1.19}$$

Cette technique à deux traceurs paraît à première vue plus satisfaisante que celle de Colombo, puisqu'elle ne fait pas intervenir d'expression intuitive de  $f$ . Mais rappelons qu'il est surprenant que le taux de mouillage intervienne dans le moment d'ordre 1, qui ne fait pas intervenir de cinétique de transfert mais uniquement la rétention, le temps de passage et éventuellement une constante d'équilibre d'adsorption.

Ramachandran et coll. [1986] ont proposé un modèle très intéressant car ne faisant pas intervenir de règles heuristiques liant le taux de mouillage à  $D_{e0,app}$ . La réponse à une impulsion de traceur est calculée à l'aide d'un modèle d'écoulement piston et d'un modèle 2D de grains partiellement mouillés écrit pour des particules sphériques. La surface des particules est divisée en deux parties : une zone irriguée par le liquide associée à un angle de recouvrement  $\alpha$  ( $0 \leq \theta \leq \alpha$ ) et une zone en contact direct avec le gaz ( $\alpha \leq \theta \leq \pi$ ) :



Les équations de bilan dans le grain prennent alors en compte les deux composantes de la diffusion :

$$(\varepsilon_i) \frac{\partial C_i}{\partial T} = \frac{L \varepsilon_L D_{e0}}{V_{LS}} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right) \right) \quad \text{Equation 1.20}$$

$$-\frac{dC_L}{dx} - \frac{(1 - \varepsilon_B)}{V_p} \frac{L}{V_{LS}} \int_0^\alpha 2\pi r_p D_{e0} \frac{\partial C_i}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} \sin \theta d\theta - \frac{\partial C_L}{\partial T} = 0 \quad \text{Equation 1.21}$$

La condition aux limites 1.6 n'est appliquée qu'à la zone mouillée ( $0 \leq \theta \leq \alpha$ ) ; au niveau de

la zone sèche, pas de flux, donc :  $\frac{\partial C_i}{\partial \eta} \Big|_{\eta=1} = 0$  ( $\alpha \leq \theta \leq \pi$ ).

Le centre du grain n'est ni un puit, ni une source de traceur :  $\lim_{\eta \rightarrow 0} \left( \eta^2 \frac{\partial C_i}{\partial \eta} \right) = 0$ .  $D_{e0}$  est ici la diffusivité effective réelle, contrairement aux  $(D_{e0})_{app}$ , diffusivités apparentes dans les autres travaux.

Etrangement, Ramachandran et coll. [1986] n'ont présenté dans leur article qu'un seul cas traité, à  $f=0,91$ . Ils ont montré sur cet exemple que l'expression 1.11, liant  $f$  et  $(D_{e0})_{app}$ , était la plus représentative, tout en modérant sa validité pour des taux de mouillage voisins de 0,5.

La technique de traçage a été considérablement utilisée ces dernières années, sans toutefois quantifier l'erreur commise en utilisant des modèles simplifiés. En particulier, l'hypothèse de symétrie sphérique paraît assez osée lorsque le mouillage n'est que partiel du fait de l'hétérogénéité des concentrations en surface. Une modélisation plus réaliste des transferts à la surface et dans le grain doit donc être entreprise pour juger de la qualité de leurs prédictions. De plus, le choix du modèle de réacteur a une importance primordiale et reste un point délicat, puisqu'il nécessite la connaissance précise de plusieurs paramètres :  $Pe_L$ ,  $k_{LS}$ ,  $\epsilon_L$ ,  $\epsilon_i$ . En effet, si des mesures préalables montrent que la dispersion axiale et le transfert de matière externe ne sont pas négligeables, leurs contributions devront être prises en compte pour connaître leur impact sur le résultat final. Un travail important de validation et d'approfondissement des modèles doit être mené pour utiliser rationnellement cette technique de traçage.

#### b) Méthode chimique

La mesure chimique du taux de mouillage est l'une des méthodes les plus répandues avec le traçage. Elle repose sur une représentation simplifiée des phénomènes de réaction-diffusion interne en présence de mouillage partiel. Si l'on se place en régime diffusionnel sévère, seule la surface du catalyseur est accessible au réactif et la réaction se fait donc majoritairement en surface. La vitesse de réaction serait alors proportionnelle à la surface mouillée.

Cependant, la vitesse apparente de réaction obtenue avec un catalyseur partiellement irrigué peut être supérieure ou inférieure à celle observée dans des conditions de mouillage complet, suivant que le réactif limitant est présent en phase gaz ou en phase liquide. Si la

réaction est limitée par l'apport de réactif venant de la phase liquide et que ce dernier est non volatil, un mouillage incomplet des particules, conduisant à une diminution de la surface d'échange disponible entre le liquide et le catalyseur, va entraîner une diminution de la vitesse de réaction globale. Au contraire, si le réactif limitant est présent en phase gaz, la diminution du taux de mouillage se traduit par une augmentation de la vitesse de réaction, conséquence du transfert direct (et donc beaucoup plus facile) de ce réactif limitant à travers les zones non irriguées de la particule. Cet effet est généralement plus spectaculaire que le précédent.

Satterfield [1973] a été l'un des premiers à mettre en évidence l'influence du taux de mouillage sur la vitesse apparente de réaction en étudiant la réaction d'hydrogénation du benzène catalysée par Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. D'autres auteurs [Mata et coll., 1981 ; Herskowitz et coll., 1983a et b] ont confirmé ces résultats.

La plupart des auteurs [Sedriks et coll., 1973 ; Ruecker et coll., 1987 ; Huang et coll., 1995 ; Llano et coll., 1997] considèrent qu'en condition de mouillage partiel, la vitesse globale de réaction  $r_T$  est donnée par la somme des vitesses apparentes en zones irriguées ( $r_l$ ) et en zones sèches ( $r_g$ ), respectivement pondérées par  $f$  et  $(1-f)$  :

$$r_T = f \times r_l + (1-f) \times r_g \quad \text{Equation 1.22}$$

Pour une réaction du type  $A_l + B_g \rightarrow C_l$ , où A est un réactif liquide, mais volatil, et B un réactif gazeux, l'équation devient :

$$r_T = f \times \eta_l k_l C_{l,A} C_{l,B} + (1-f) \times \eta_g k_g C_{g,A} C_{g,B} \quad \text{[Ruecker et coll., 1987]} \quad \text{Equation 1.23}$$

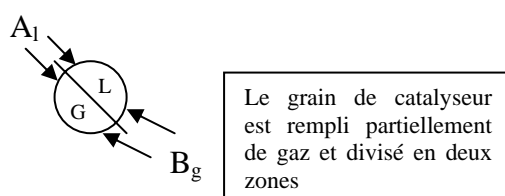
Les facteurs d'efficacité  $\eta$  intégrant les limitations aux transferts internes et externes.

L'équation 1.22, écrite à l'origine pour une réaction simple d'ordre 1 par rapport au réactif gazeux est justifiée pour un régime diffusionnel sévère. Si ce n'est pas le cas, les facteurs d'efficacité de chaque zone seront probablement dépendants du mouillage et il n'y aura certainement pas de relation aussi simple entre le facteur d'efficacité global de la réaction et  $f$ .

De plus, lorsque les lois cinétiques font également intervenir les concentrations des réactifs liquides, le problème devient en réalité relativement complexe. Une écriture rigoureuse ferait en effet intervenir les équations de bilan à l'intérieur du catalyseur (diffusion - réaction) à la fois pour le réactif gazeux et les réactifs liquides.

Si l'expression 1.22 est le point de départ de l'ensemble des auteurs, l'exploitation qui en découle varie d'une étude à l'autre :

- Sedriks et coll. [1973], Ruecker et coll. [1987], Huang et coll. [1995] ont travaillé sur diverses réactions d'hydrogénation en considérant que la réaction pouvait se faire aussi bien en phase gaz qu'en phase liquide au sein des pores de la particule, et donc que le mouillage interne n'est pas total.



Pour Sedriks et coll., les vitesses apparentes de réaction sont différentes dans les deux zones, du fait d'une diffusivité beaucoup plus forte côté gaz que côté liquide et de différences de températures entre les deux phases. Pour déterminer la cinétique en phase liquide, des essais sont alors menés en réacteur agité, en l'absence de toute résistance au transfert externe. Quant à la cinétique en phase gaz, elle est mesurée sur un grain unique disposé dans un lit d'inertes balayé par le flux gazeux de réactifs.

Cette approche, qui suppose les mouillages interne et externe identiques, est difficile à accepter, puisque l'ensemble des auteurs s'accorde à dire que le mouillage interne est très proche de 1, excepté pour des réactions fortement exothermiques.

- Llano et coll. [1997] ont mis en œuvre la réaction d'hydrogénation de l'anthracène et ont repris l'écriture 1.22, mais en considérant que les pores étaient remplis de liquide. La différence de vitesses de réaction côté sec et côté mouillé serait alors due à des résistances au transfert externe différentes sur les surfaces sèche et irriguée par le liquide.

Llano et coll. ont également cherché à concilier les méthodes de traçage et de réaction chimique. Ils ont constaté un écart entre les valeurs de  $f$  mesurées par le traçage et par la méthode chimique, qu'ils ont expliqué par la présence de liquide stagnant. En effet, d'après les auteurs, la fraction de solide en contact avec le liquide stagnant ( $f_{\text{stagnant}}$ ) contribue peu à la réaction, mais ne serait pas différenciée par le traçage de la fraction irriguée par le liquide en écoulement. Ils proposent donc la relation suivante pour déduire de ces deux techniques la fraction de surface en contact avec le liquide stagnant :

$$f_{\text{traçage}} = f_{\text{chimique}}(1 - f_{\text{stagnant}}) + f_{\text{stagnant}} \quad \text{Equation 1.24}$$

La détermination de  $f_{\text{stagnant}}$  ne paraît cependant pas aussi évidente, car a priori, le liquide stagnant doit intervenir pour les deux méthodes.

Pour conclure, la méthode chimique présente l'avantage de mettre en œuvre une réaction et donc de se rapprocher du problème réel. Elle reste assez délicate à appliquer et la difficulté majeure reste le choix du système réactionnel dont les cinétiques en phase gaz et liquide doivent être parfaitement connues. Le choix du système réactionnel limite également la plage de conditions opératoires (les caractéristiques des fluides sont imposées et ne peuvent varier facilement). De plus, la détermination toujours délicate des coefficients de transfert de matière et du coefficient de dispersion axiale est également primordiale, car ils peuvent jouer un rôle non négligeable à conversion élevée.

### c) Méthode par mesure de gradients de pression

Cette méthode très simple au niveau expérimental est basée sur la comparaison des contraintes liquide-solide en lit ruisselant et en lit noyé. Elle fait uniquement appel à des mesures de perte de pression totale et de rétention liquide. Les contraintes liquide-solide et gaz-solide sont préalablement déterminées en écoulements monophasiques de liquide et de gaz. Les pertes de pression en lit ruisselant sont ensuite mesurées pour calculer le taux de mouillage.

Pironti et coll. [1999] ont été les premiers à proposer cette technique de mesure. D'autres auteurs [Gonzales-Mendizabal, 2002 ; Kundu et coll., 2003] ont ensuite repris le principe de cette méthode.

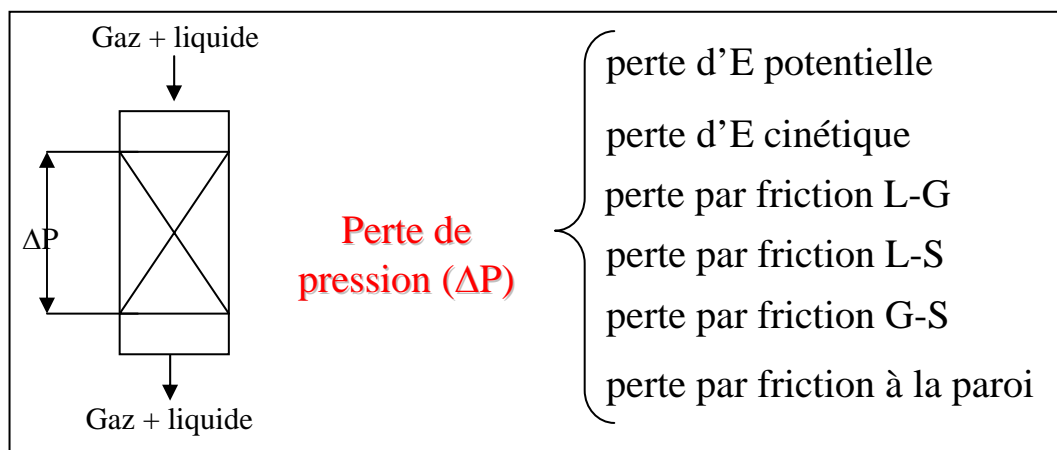
Les auteurs stipulent que la perte de pression dans les réacteurs catalytiques à lit fixe est la somme de différentes contributions (Figure 8), dont les pertes par friction liquide-solide et gaz-solide. Ils ont donc posé une nouvelle définition de  $f$  :

$$f = \frac{(\tau_{\text{LS}} a_{\text{LS}})_{2\varphi}}{(\tau_{\text{LS}} a)_{\text{noyé}}} \text{ à même vitesse interstitielle } v_L^* \quad \text{Equation 1.25}$$

Pour accéder au taux de mouillage, il est donc nécessaire de déterminer les forces de friction liquide-solide en lit noyé de liquide et en lit ruisselant.

Les auteurs supposent implicitement que la contrainte de cisaillement liquide-solide est la même en mouillage total et en mouillage partiel à même vitesse interstitielle de liquide.



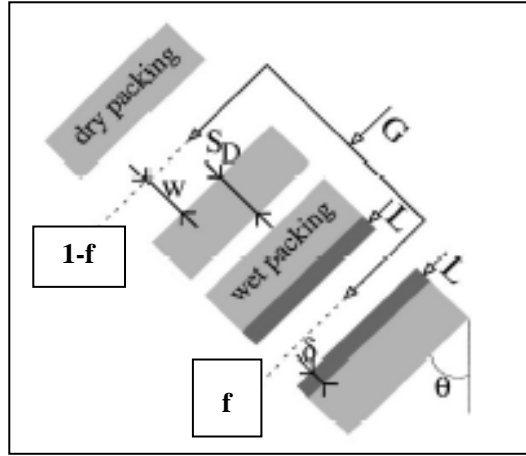


**Figure 8 :** Contributions à la perte de pression dans un réacteur à lit fixe en régime ruisselant

Kundu et coll. [2003] ont utilisé la même définition de  $f$ , mais en supposant cette fois que les contraintes en lit ruisselant et en lit noyé étaient égales à même *vitesse superficielle*. Ils ont établi en plus deux lois de fermeture pour représenter la friction gaz-liquide et la tortuosité du lit catalytique qui s'applique seulement au terme de gravité et qui offre un degré de liberté supplémentaire. Ces derniers travaux ne semblent pas complètement satisfaisants, car la contrainte liquide-solide dépend bien évidemment de la vitesse interstitielle.

Néanmoins rien n'assure qu'à même vitesse interstitielle, la contrainte soit la même en lit noyé et en lit ruisselant, c'est-à-dire qu'il n'y ait pas d'interaction entre le gaz et le liquide, si bien que la définition de  $f$  de Pironti et coll. n'est pas non plus réellement justifiée. Une analyse plus détaillée est présentée dans le chapitre V.

Iliuta et Larachi [1999] ont développé un modèle de fente permettant de prédire le taux de mouillage à partir de la mesure de la perte de charge et de la rétention liquide. Ce modèle, qui est une généralisation du modèle d'Holub, tient compte de l'effet du taux de mouillage sur les contraintes liquide-solide, gaz-solide et l'interface liquide-gaz. L'espace interparticulaire est représenté par deux fentes inclinées (Figure 9). Dans la première, le film liquide, d'épaisseur  $\delta$  constante, ruisselle sur la surface du catalyseur et le gaz circule au centre de la fente. La seconde fente est complètement remplie de gaz.



**Figure 9 : Représentation double fente**  
Iliuta et Larachi [1999]

Cette représentation conduit à une relation complexe, liant taux de mouillage, propriétés des fluides, pertes de pression, et rétention liquide et à une représentation physique du taux de mouillage (équation 1.26). Dans un premier temps, les auteurs ont validé cette représentation à partir des travaux d'Al-Dahhan et Dudukovic [1995], seule étude faisant apparaître simultanément  $\varepsilon_L$ ,  $\Delta P$  et  $f$  mesuré par traçage. Un écart maximum de 15% entre les prédictions du modèle et les résultats d'Al-Dahhan et Dudukovic [1995] a été obtenu. Iliuta et coll. [2000a] ont ensuite affiné la représentation de  $f_s$ , facteur de cisaillement, à partir d'une corrélation neuronale développée sur une très large base de données. Nous verrons par la suite que cette relation ne nécessite en fait aucune mesure de  $\Delta P$  pour déterminer  $f$ .

$$f = \underbrace{\frac{1}{2E_1} \left( \frac{\varepsilon_{Lt}}{\varepsilon_B} \right)^2 \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} + \frac{|\Delta P/L|}{\rho_L g} \right)}_A \frac{(1 - \varepsilon_B) Ga_L f_s}{Re_L} + \left\{ A^2 - 2A \left( \frac{\varepsilon_{Lt}}{\varepsilon_B} \right) + \frac{2A}{3} \left( \frac{\varepsilon_{Lt}}{\varepsilon_B} \right) \right\}^{1/2} \quad \text{Equation 1.26}$$

avec  $f_s = -4,4 \cdot 10^{-2} Re_G^{0,15} Re_L^{0,15}$  [Al-Dahhan et coll., 1998]

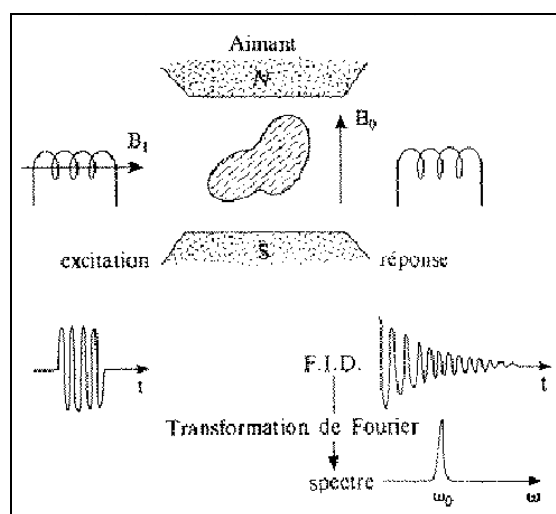
et  $E_1$  coefficient d'Ergun déterminé en écoulement monophasique de liquide

#### d) Mesure du taux de mouillage par IRM

Durant ces dix dernières années, l'application de l'IRM (Imagerie à Résonance Magnétique) au génie des procédés s'est beaucoup développée. C'est un outil puissant qui permet de caractériser physiquement et chimiquement des régions localisées à l'intérieur d'échantillons opaques.

L'IRM et la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) reposent sur les mêmes principes physiques. L'échantillon est placé dans l'entrefer d'un aimant produisant un champ

$B_0$  constant et homogène qui oriente le spin des protons dans des directions particulières. Si on s'intéresse par exemple à l'hydrogène, il « suffira » d'envoyer dans une bobine dont l'axe est perpendiculaire au champ  $B_0$  un courant sinusoïdal sous la forme d'une onde électromagnétique de radiofréquence  $B_1$  à la bonne fréquence pour que le noyau rentre en résonance (il passe alors de l'état fondamental de basse énergie au niveau de haute énergie, et bascule d'un certain angle). A l'arrêt de l'excitation, cette même bobine recueillera un signal sinusoïdal amorti correspondant au retour à l'équilibre de la composante transversale créée lors de l'excitation initiale (Figure 10).



**Figure 10 : Principe d'une mesure RMN**

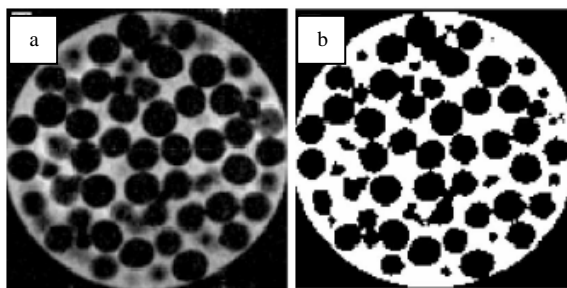
A ce stade, le signal RMN est une information globale provenant de toutes les parties de l'échantillon. Or, le but de l'IRM est de cartographier l'échantillon. Dans un champ homogène  $B_0$ , tous les noyaux résonnent à la même fréquence et il n'y a pas de possibilité de discrimination spatiale entre un point de l'échantillon ou un autre. Il faut donc modifier le dispositif initial en excitant chaque pixel du volume de mesure par un champ magnétique différent, de façon à ce que chaque point ait une fréquence de résonance différente, attendue et bien précise. Si cette opération est effectuée sur toute une section du volume de mesure, une image 2D est reconstruite (il s'agit de la méthode IRM). Cette technique permet d'accéder à la porosité du lit, à la rétention liquide mais également au taux de mouillage à partir de la densité de spin qui permet de discriminer gaz et liquide. Le liquide intra et extra particulaire peut également être identifié à partir de la différence de temps de relaxation.

De nombreux travaux ont été publiés sur les applications de l'IRM en génie chimique, et plus particulièrement sur l'étude des structures d'écoulement en réacteurs mono- ou polyphasiques. Dès 1977, Lynch et Segel ont utilisé la RMN pour déterminer les rétentions

gaz et liquide en réacteur triphasique. Koptyug [2002] a travaillé sur un grain unique de catalyseur et a étudié la réaction d'hydrogénation de l' $\alpha$ -methylstyrène sur  $\text{Pt-Al}_2\text{O}_3$  en couplant IRM et spectroscopie RMN. Il a suivi la réaction au cours du temps et l'influence d'un mouillage partiel intra et extra granulaire dû à une évaporation des produits de réaction au contact du grain.

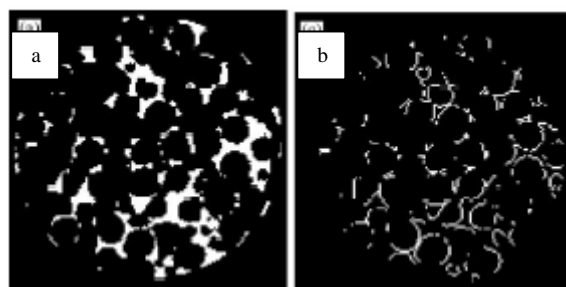
Gladden a mené de nombreux travaux sur les écoulements dans les réacteurs à lits fixes en régime ruisselant [Sederman et coll., 2001 ; Mantle et coll., 2001 ; Gladden et Sederman, 2002], mesurant des vitesses locales, des rétentions liquides et même des taux de mouillage. Cette technique représente sans aucun doute l'avenir pour les mesures locales dans toutes les enceintes opaques. C'est la seule technique existante permettant une mesure **locale** de  $f$  non intrusive et en dynamique. Une des principales limitations de l'IRM est l'épaisseur minimale des films détectés en lit fixe, 100  $\mu\text{m}$ . Ceci s'explique par la différence de susceptibilité magnétique entre le liquide et le solide qui induit une perte de sensibilité. Or, dans le cas d'un taux de mouillage très faible et d'un liquide très mouillant, des films plus fins apparaissent certainement. De plus, l'utilisation d'éléments ferromagnétiques, comme un catalyseur supporté, est proscrite.

Une image de référence doit être prise pour identifier l'espace interparticulaire et donc la position des grains de catalyseur. Une mesure en lit noyé de liquide et sans écoulement est donc réalisée (Figure 11a). L'image est traitée pour établir une carte du lit à la côte étudiée (Figure 11b), tous les voxels (éléments de volume) de niveau de gris inférieur à un seuil étant considérés comme faisant partie de l'espace intergranulaire.



**Figure 11 :** Détermination de la porosité du lit, a) image initiale et b) image binarisée

L'image de référence (Figure 11b) permet de déterminer la position de tous les contours liquide-solide. En la comparant à celle obtenue en lit ruisselant (Figure 12a), il est possible d'identifier la fraction de surface de catalyseur mouillée par le liquide (Figure 12b) et donc de calculer un taux de mouillage. Cette technique a été validée sur la base de mesures effectuées sur un grain unique à mouillage parfaitement contrôlé.



**Figure 12 : Détermination des lignes de contact liquide-solide**

e) Mesure de taux de mouillage par imagerie

L'IRM permet une mesure directe du taux de mouillage, mais d'autres techniques d'imagerie peuvent être envisagées. Comme nous l'avons vu paragraphe 1.4, Ravindra et coll. [1997] ont utilisé un traceur coloré pour suivre l'écoulement du liquide dans leur maquette transparente. Leur lit peut également être découpé en zones pour évaluer la répartition radiale du liquide. La surface du solide se colore de façon permanente au contact du liquide, permettant d'observer la répartition de ce dernier dans le lit. En y associant une technique de traitement d'images, ne pourrait-on pas remonter au taux de mouillage par une telle méthode ? Cette approche mérite dans tous les cas d'être approfondie.

f) Analyse critique et sélection d'une ou deux méthodes

Le Tableau 1 regroupe les avantages et inconvénients des techniques de mesure du taux de mouillage. La méthode chimique, en mettant en oeuvre une réaction, présente l'avantage de reproduire le phénomène complet de réaction catalytique en présence de mouillage partiel des grains. Mais dans le cadre d'une étude académique du taux de mouillage, où l'on cherche à faire varier des paramètres comme les débits des fluides, et surtout les propriétés physico-chimiques du liquide, la pression opératoire, la forme et la taille des particules de catalyseur, cette méthode ne paraît pas très adaptée du fait de sa lourdeur et du faible domaine de variations des conditions opératoires. Le traçage apparaît beaucoup plus flexible puisqu'il autorise plus de liberté dans le changement des conditions opératoires.

La méthode de mesure des gradients de pression présente plusieurs avantages. Premièrement, elle ne fait pas intervenir le coefficient de transfert de matière et permet donc de dissocier la mesure du taux de mouillage de celle du coefficient de transfert de matière, ce qui n'est pas le cas des autres méthodes couramment utilisées. Ensuite, elle est relativement

simple de mise en œuvre et ne nécessite aucune mesure supplémentaire par rapport à celles effectuées classiquement dans les réacteurs à lit fixe en régime ruisselant. Par contre, la précision de cette méthode dépend fortement de l'incertitude sur les mesures de perte de pression et de rétention liquide. Or, même si l'incertitude sur la mesure de perte de pression ne dépasse pas 1%, il est généralement admis que l'imprécision sur la rétention est comprise entre 7 et 10%. Et cette dernière a un impact important sur les résultats obtenus par cette méthode. De plus, les hypothèses formulées par Pironti et coll. sont à vérifier.

L'IRM, technique d'imagerie non intrusive, est très intéressante mais limitée par l'épaisseur de film détectée. Elle n'a pu être mise en œuvre dans le cadre de cette thèse, la formation étant beaucoup trop longue. Par contre, la méthode colorimétrique est tout à fait envisageable et sera développée par la suite. Contrairement aux techniques citées précédemment, l'IRM et la colorimétrie ne sont pas sensibles aux mesures de  $\varepsilon_L$  et  $k_{LS}$ .

Parmi les techniques classiques, c'est donc le traçage et la méthode  $\Delta P$  qui ont été retenus. Différents modèles d'interprétation seront analysés, approfondis et comparés.

	<i>Gamme opératoire</i>	<i>Facilité de mise en oeuvre</i>	<i>Méthode directe ou indirecte</i>	<i>Représentativité industrielle</i>
<i>Traçage liquide</i>	++	+	-	+
<i>Réaction chimique</i>	-	-	-	+++
<i><math>\Delta P</math></i>	+++	++	-	++
<i>IRM</i>	++	--	++	-
<i>Colorimétrie</i>	++	+	++	+

**Tableau 1 : Avantages et inconvénients des mesures de taux de mouillage en lit fixe**

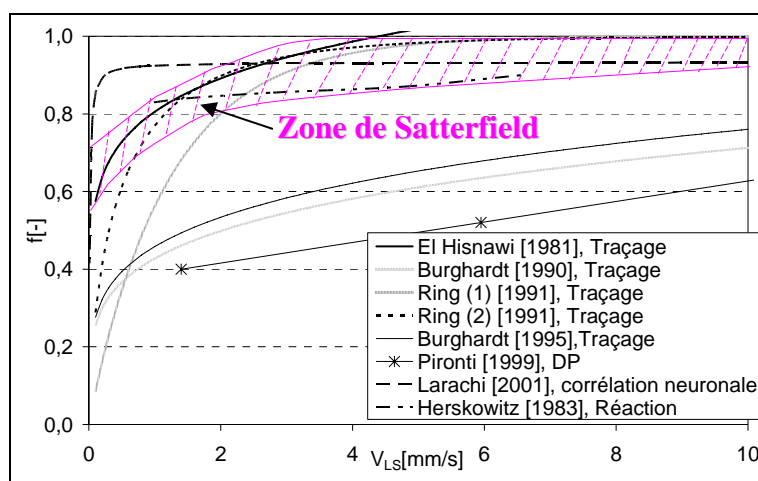
### 2.3. Paramètres influant sur le taux de mouillage

Différents auteurs ont examiné l'influence des paramètres opératoires sur le taux de mouillage.

La plupart des auteurs [Sedricks et coll., 1973 ; Colombo et coll., 1976 ; Al-Dahhan et Dudukovic, 1995b ; Pironti et coll., 1999 ; Sederman et Gladden, 2001b] s'accordent pour dire que le taux de mouillage croît avec le **débit de liquide**, mais ils ne sont pas tous d'accord sur l'effet du **débit de gaz**. En effet, certains chercheurs [Sederman et Gladden, 2001b] affirment qu'à débit de liquide constant, le débit de gaz n'a que peu d'influence sur le taux de

mouillage, alors que Pironti et coll. [1999] et Al-Dahhan et Dudukovic [1995b] soutiennent le contraire. Burghardt et coll. [1990] prétendent même que le taux de mouillage diminue quand le débit de gaz augmente. Al-Dahhan et Dudukovic [1995b] ont également montré que la **pression opératoire** jouait assez fortement sur le taux de mouillage. En effet, lorsque la pression passe de 3 à 35 bar, le taux de mouillage augmente de 8 à 13% (pour  $V_{LS} = 6$  mm/s et  $V_{GS} = 8$  cm/s). Ce résultat apparaît physiquement cohérent : lorsque la quantité de mouvement du gaz augmente, la contrainte liquide/gaz aussi, ce qui augmente l'étalement du film. Augmenter le débit de gaz ou la pression opératoire aurait donc plutôt tendance à augmenter le taux de mouillage.

La majorité des auteurs affirme que le **mouillage est total** à partir de vitesses de liquide comprises entre 4 et 10 mm/s. La position de cette frontière paraît donc assez vague et demande à être précisée. La Figure 13 montre la grande disparité des modèles, déterminés à partir de résultats expérimentaux, proposés dans la littérature.



**Figure 13 : Evolution du taux de mouillage avec la vitesse superficielle de liquide**  
(pour toutes les corrélations : système Heptane/Azote à 10 bar absolu,  $d_p=2$ mm,  $V_{GS}=1$ cm/s)  
(sauf pour Pironti [1999] et Herskowitz,[1983] points expérimentaux)

La majorité des travaux conclut que le taux de mouillage augmente quand la **taille des particules** diminue [Burghardt et coll., 1990 ; Sederman et Gladden, 2001].

L'effet du **prémouillage** du lit a également été étudié [Sedricks et coll., 1973 ; Sederman, 2000]. Le prémouillage améliore fortement la distribution du liquide dans le lit puisqu'il limite l'influence de l'état de surface du solide sur la répartition du liquide [Boyer et coll., 2005]. A même vitesse superficielle de liquide, le taux de mouillage est bien plus élevé pour le lit prémouillé que pour le lit non prétraité.

Dans des travaux plus récents, Gonzales-Mendizabal et coll. [2002] ont travaillé sur l'influence des propriétés du liquide sur le taux de mouillage en ajoutant de la CMC (Carbo

Methyl Cellulose) à l'eau. Ils ont mis en évidence qu'une augmentation de concentration de CMC, donc une augmentation de **la viscosité** et une diminution de **la tension superficielle**, conduisait à un accroissement du taux de mouillage, sans pouvoir dissocier l'effet de chaque grandeur. Ces résultats sont physiquement explicables puisque la diminution de la tension superficielle favorise l'étalement du liquide sur le catalyseur et que l'augmentation de la viscosité entraîne l'augmentation de la rétention liquide.

Il est à noter que très peu d'auteurs se sont intéressés à l'effet que pouvait avoir l'affinité liquide-solide sur le mouillage externe, la majorité considérant que l'hydrodynamique est prépondérante.

## 2.4. Modélisation du taux de mouillage

### a) Approche déterministe

La majorité des modèles de taux de mouillage de la littérature correspond à des corrélations empiriques obtenues par traçage ou méthode hydrodynamique (Tableau 2). Elles mettent généralement en jeu des nombres adimensionnels comme les nombres de Reynolds, de Froude, de Weber, voire le nombre de Galilée liquide, et la porosité du lit [Mills et Dudukovic, 1980]. D'autres auteurs [Burghardt, et coll. 1990] corrélaient directement le taux de mouillage aux débits des fluides et à la taille des particules. Une base de données extrêmement riche, réunissant la plupart des mesures de taux de mouillage obtenues par différentes techniques ces trente dernières années, a permis à Larachi et coll. [2001] de développer une corrélation neuronale très générale faisant intervenir plusieurs nombres adimensionnels : Reynolds, Froude, Galilée, et Stokes. Mais par contre, une grandeur telle que l'angle de contact, permettant de tenir compte de l'affinité du liquide pour le solide, n'intervient jamais dans ces modèles.

Al-Dahhan et Dudukovic [1995b] proposent un modèle phénoménologique liant le taux de mouillage au nombre de Reynolds liquide et à la perte de charge. Cette dernière lui permet de tenir compte de l'effet du gaz sur  $f$  sans intégrer un  $Re_G$ .

Le modèle d'Iliuta et Larachi (équation 1.26) présenté paragraphe 2.2 c) est également un modèle fermé permettant de calculer  $f$ , la perte de pression étant modélisée. Iliuta et coll. [2000b] ont ensuite proposés une version plus complète du modèle de fente, incluant



notamment une représentation des mouillages statique et dynamique, et des facteurs correctifs associés Iliuta et coll. [2002].

Ces modèles sont comparés Figure 13. Comme les données expérimentales dont ils sont issus, les modèles donnent des résultats très dispersés. Les études mettant en œuvre la méthode chimique conduisent généralement à des représentations faisant intervenir les vitesses de réactions côté gaz et/ou côté liquide et des taux de vaporisation. Elles sont donc relativement difficiles à utiliser dans le cas général où seul le débit et la nature des phases sont connus.

Auteurs	Système	Traceurs	Gammes de débits	f mesurés	Corrélations proposées
<b>Colombo et coll. [1976]</b>	Liquide : eau Gaz : azote Solide : carbone (inerte)	KCl ZnSO <sub>4</sub>	Pour KCl V <sub>LS</sub> =0,5 à 8 mm/s, V <sub>GS</sub> =1,72mm/s  Pour ZnSO <sub>4</sub> V <sub>LS</sub> =2 à 8 mm/s, V <sub>GS</sub> =1,72mm/s	f=0,4 à 1  f=0,5 à 0,95	
<b>Schwartz et coll. [1976]</b>	Liquide : Hexane Gaz : Hélium Solide: Alumine	Non adsorbable : Heptane Adsorbable : Benzène ou naphthalène	g <sub>0l</sub> =0,3 à 5 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  g <sub>0g</sub> =1.10 <sup>-4</sup> à 1,15.10 <sup>-3</sup> kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	f=0,65	
<b>Mills et Dudukovic [1981]</b>	Liquide : Hexane Gaz : Hélium Solide: Alumine	Non adsorbable : Pentane Adsorbable : Heptane Cyclohexène Paraxylène	g <sub>0l</sub> =0,146 à 3,48 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  g <sub>0g</sub> =1,19.10 <sup>-3</sup> à 1,98 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	f=0,3 à 1	$f = \tanh \left[ 0,664 \text{Re}_L^{0,333} \text{Fr}_L^{0,195} \text{We}_L^{-0,171} \left( \frac{a \cdot d_p}{\varepsilon_B^2} \right)^{-0,0615} \right]$ $\text{Fr}'_L = \frac{a \cdot g_{0l}^2}{\rho_L^2 \cdot g}, \text{We}'_L = \frac{g_{0l}^2}{a \times \rho_L \times \gamma_L}$
<b>El-Hisnawi et coll. [1982]</b>	Systèmes variés				$f = 1,617 \times \text{Re}_L^{0,146} \times \text{Ga}_L^{-0,071}$ $f = 1,02 \times \beta_L^{0,244}$
<b>Burghardt et coll. [1990]</b>	Liquide : Hexane Gaz : Azote Solide : Alumine	Non adsorbable : Heptane Adsorbable : Benzène ou naphthalène	g <sub>0l</sub> =1,2 à 4,8 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  g <sub>0g</sub> =0 à 0,65 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	f=0,5 à 0,98	$f = 0,0381 \times g_{0l}^{0,222} \times g_{0g}^{-0,083} \times d_p^{-0,373}$ $g_{0g} \leq 0,24 \text{ kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
<b>Ring et Missen [1991]</b>	Liquide : Hydrocarbure Gaz : Hydrogène Solide : Catalyseur HDM	C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> radioactif	V <sub>LS</sub> =0,2 à 1 mm/s		(1) $f = \frac{(D_{e0})_{\text{appTB}}}{(D_{e0})_{\text{LF}}} = 1 - \exp(-644 \times V_{LS}^{0,964})$ (2) $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{\text{appTB}}}{(D_{e0})_{\text{LF}}}} = 1 - \exp(-118 \times V_{LS}^{0,635})$
<b>Burghardt et coll. [1995]</b>	Liquide : Hexane Gaz : Azote Solide : Alumine	Non adsorbable : Heptane Adsorbable : Benzène ou naphthalène	g <sub>0l</sub> =1,2 à 4,8 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>  g <sub>0g</sub> =0,071 à 0,65 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	f=0,5 à 0,98	$f = 3,38 \text{Re}_L^{0,222} \text{Re}_G^{-0,083} \left( d_p \sqrt{\frac{g \rho_L}{\mu_L}} \right)^{-0,512}$
<b>Al Dahhan et Dudukovic [1995b]</b>	Liquide : Hexane Gaz : Azote Solide : Alumine	Heptane	g <sub>0l</sub> =0,4 à 2,7 kg.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> , V <sub>GS</sub> =1 à 9 cm/s	f=0,65 à 1	$f = 1,104 \cdot \text{Re}_L^{-1/3} \left[ \frac{1 + \frac{\Delta P_{2\phi}/L}{g \rho_L}}{\text{Ga}_L} \right]^{1/9}$ $\text{Ga}_L = \frac{d_p^3 \rho_L^2 \times g \times \varepsilon_B^3}{\mu_L^2 \times (1 - \varepsilon_B)^3}; \text{Re}_L = \frac{V_{LS} \times \rho_L \times d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon_B)}$

**Tableau 2 : Corrélations pour le calcul du taux de mouillage**

b) Approche probabiliste

La complexité des processus de mouillage, ainsi que l'inextricable géométrie dans laquelle ils se déroulent a conduit certains auteurs [Crine et Marchot, 1981a et b ; Crine et coll., 1991] à adopter une description probabiliste. Les grandeurs qui intéressent les ingénieurs apparaissent au niveau du réacteur mais résultent d'interactions agissant entre un grand nombre d'objets définis à des échelles plus petites. On peut ainsi introduire des échelles de description de plus en plus grandes correspondant à des points de vue de plus en plus élevés. Le passage d'une échelle à une autre se faisant à l'aide de modèles probabilistes permettant le calcul des moyennes des variables aléatoires qui décrivent les propriétés utiles au niveau inférieur. Ces moyennes constituent alors les variables aléatoires décrivant le niveau supérieur.

Le transport du liquide à travers le lit est modélisé par un réseau de cellules de transport, introduites à l'échelle de quelques particules, à laquelle l'empilage peut être considéré comme homogène. Le volume du lit est représenté par ce réseau. Un débit de liquide donné à travers un nombre donné de cellules peut être réalisé suivant plusieurs répartitions de ce débit entre les cellules. Supposant que par suite du manque d'information plus détaillée, toutes ces répartitions sont équiprobables, la répartition la plus probable est celle qui maximalise l'entropie informationnelle du système en satisfaisant aux contraintes imposées (le débit d'alimentation et le nombre de cellules). Pour un lit granulaire dont tout le volume est accessible, on obtient ainsi la distribution de probabilité  $\mathbf{P}(v_{L,i}^*)$  d'observer une cellule possédant une vitesse d'irrigation  $v_{L,i}^*$  en supposant que la vitesse d'une cellule est discrétisée suivant :  $v_{L,i}^* = iV_{LS\_min}$   $i = 0,1,2,...$  où  $V_{LS\_min}$  désigne la vitesse minimum d'irrigation en dessous de laquelle le liquide n'a plus suffisamment d'énergie pour mouiller la surface du solide. Elle définit la mouillabilité du solide, c'est-à-dire la facilité avec laquelle ce dernier peut être mouillé. On obtient  $\mathbf{P}(v_{L,i}^*) = (1 - \langle f \rangle) \langle f \rangle^i$   $v_{L,i}^* = iV_{LS\_min}$   $i = 0,1,2,...$ ,  $\langle f \rangle$  représente la fraction des cellules effectivement irriguées. Il s'agit d'une distribution géométrique, version discrète de la distribution exponentielle. La valeur moyenne du débit des cellules représente la vitesse superficielle du liquide

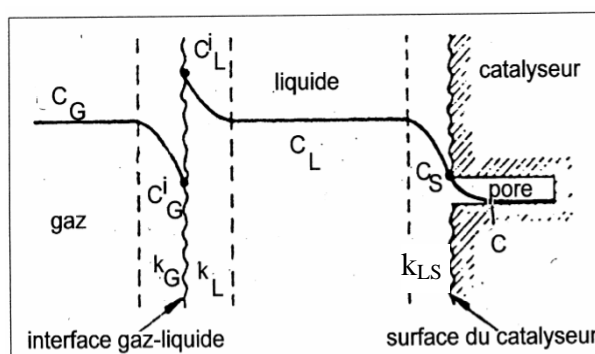
$$\langle V_{LS} \rangle = \sum_i v_{L,i}^* \mathbf{P}(v_{L,i}^*) = V_{LS\_min} \frac{\langle f \rangle}{(1 - \langle f \rangle)} \Rightarrow \langle f \rangle = \frac{\langle V_{LS} \rangle}{V_{LS\_min} + \langle V_{LS} \rangle} \quad \text{Equation 1.27}$$

$\langle V_{LS} \rangle$  étant la vitesse superficielle du liquide sur la section droite du lit. La fraction irriguée croît avec la vitesse superficielle et décroît lorsque la vitesse minimum d'irrigation augmente, c'est à dire lorsque le mouillage diminue.

### 3. Transfert de matière liquide-solide

#### 3.1. Phénoménologie

Une bonne connaissance des coefficients de transfert de matière est nécessaire pour dimensionner un réacteur catalytique, surtout à vitesse de liquide très faible. Prenons le cas d'une réaction simple,  $A_{\text{gaz}} + B_{\text{liq}} \rightarrow P_{\text{liq}}$  : différentes étapes sont à considérer (Figure 14). En particulier, le transfert de matière liquide-solide est une des étapes importantes du processus réactionnel lorsque la réaction s'effectue en phase liquide puisqu'il assure la mise en contact des réactifs avec le catalyseur.



#### **Etapes en série en réaction triphasique :**

- Transfert de A du gaz vers l'interface gaz-liquide
- Transfert de A de l'interface G-L vers le liquide,
- Transfert de A et B du liquide vers la surface du catalyseur,
- Diffusion intraparticulaire de A et B dans les pores,
- Adsorption des réactifs sur les sites actifs,
- Réaction chimique,
- Désorption du produit,
- Diffusion intraparticulaire du produit dans les pores,
- Transfert du produit de la surface du catalyseur dans le liquide,

**Figure 14 : Profil de concentration en réactif gazeux dans les différentes phases**

Deux techniques expérimentales se dégagent pour mesurer le coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  : la dissolution d'un solide peu soluble et la méthode électrochimique qui fait intervenir une réaction très rapide limitée par le transfert liquide-solide.

A noter que la mesure du coefficient de transfert de matière a été utilisée par Lakota et Levec [1990] pour déterminer le taux de mouillage. Par analogie avec le traçage, ils ont défini  $f$  comme le rapport entre le coefficient de transfert de matière en lit ruisselant et celui en lit noyé à même vitesse interstitielle de liquide.

### 3.2. Techniques de mesure du coefficient de matière liquide-solide en lit fixe

#### a) Dissolution

Cette technique met en œuvre un solide peu soluble sous forme de particules disposées en lit fixe. La concentration en solide dissous en sortie du réacteur ( $C_{z=L}$ ) est mesurée en régime permanent et comparée à la concentration à la saturation ( $C^*$ ). En introduisant un modèle d'écoulement, généralement piston pour le liquide, on accède au produit du taux de mouillage par le coefficient de transfert liquide-solide  $k_{LS}$ .

Le bilan matière sur le liquide s'écrit alors:  $V_{LS} \frac{dC}{dx} = N = k_{LS} a.f.(C^* - C)$

$$\text{On obtient par intégration : } k_{LS} f = \frac{V_{LS}}{a.L} \ln \left( \frac{C^*}{C^* - C_{z=L}} \right) \quad \text{Equation 1.28}$$

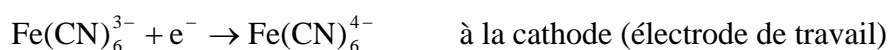
Il est impératif d'utiliser un solide peu soluble pour que la variation de diamètre des billes soit la plus faible possible pendant l'essai et que l'aire spécifique liquide-solide a puisse être considérée constante.

Cette méthode est la plus répandue dans la littérature. Les auteurs l'ont utilisée sur divers solides comme l'acide benzoïque [Hirose et coll., 1976 ; Lemay et coll., 1975 ; Satterfield et coll., 1978 ; Losada et Pironti, 1988], le naphthalène [Lakota et Levec, 1990 ; Goto et coll., 1975] ou le  $\beta$ -naphthol [Goto et coll., 1975a]. La technique d'analyse classiquement utilisée pour suivre la concentration en solide dissous à la sortie du réacteur est la spectrophotométrie UV.

#### b) Méthode électrochimique

Cette technique utilise une réaction électrochimique réalisée à la surface d'une électrode représentative d'un grain de catalyseur et placée au sein d'un lit de particules inertes. Des conditions de potentiel de travail et de concentrations d'espèces ioniques sont choisies pour que la réaction soit infiniment rapide devant le transfert externe. C'est une méthode instantanée qui permet d'accéder au produit  $f.k_{LS}$ , mais elle est beaucoup moins citée dans la littérature que la méthode par dissolution.

La technique consiste à mesurer l'intensité du courant limite à l'électrode de travail lorsque le processus électrochimique est contrôlé par le transport diffusionnel des ions à la surface de cette électrode (dans ces conditions, le courant limite est indépendant du potentiel de travail). Grâce à un potentiostat, une différence de potentiel est donc imposée entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et l'intensité du courant limite est mesurée. L'électrode de travail est une bille recouverte de nickel (le platine ou l'or peuvent également être utilisés), de même diamètre que les billes formant le lit. Une feuille de nickel placée en pied de réacteur constitue l'électrode auxiliaire. Les électrodes doivent être nettoyées avant chaque essai. L'électrolyte est le plus souvent une solution aqueuse de ferrocyanure de potassium, ferricyanure de potassium et soude. La réaction est la réduction cathodique du ferricyanure de potassium :



Le coefficient de transfert  $k_{LS}$  est obtenu par l'approximation de Nernst :

$$k_{LS}f = \frac{N}{C_A} = \frac{i}{z_F F C_A A} \quad \text{Equation 1.29}$$

Chou et coll. [1979] ont été parmi les premiers à utiliser la technique électrochimique pour mesurer le transfert de matière en réacteur triphasique. Ils ont travaillé avec un écoulement à co-courant descendant mais, comme la majorité des auteurs [Delaunay et coll., 1982 ; Rao et Drinkenburg, 1985], en régime pulsé, pour lequel le mouillage total est assuré.

Burghardt et coll. [1995] ont testé la méthode électrochimique en régime de faible interaction, mais toujours en mouillage total et ont émis des réserves quant à l'utilisation de cette technique en mouillage partiel. Highfill et Al Dahhan [2001] ont utilisé cette technique en condition de mouillage partiel à pressions élevées.

### c) Comparaison des deux techniques

En régime ruisselant, tant que le mouillage est total, les deux méthodes ont des avantages et inconvénients d'importances comparables, comme le montre le Tableau 3. En condition de mouillage partiel, les deux techniques nécessitent la détermination préalable du taux de mouillage. Ce point semble être plus limitant pour la méthode électrochimique. En effet, il est impossible d'évaluer le taux de mouillage local sur l'électrode, les techniques de

mesure du taux de mouillage présentées, hormis l'IRM, ne permettant d'accéder qu'à une valeur globale, sur l'ensemble du lit. Et il semble plutôt incertain de vouloir étudier l'évolution du coefficient de transfert liquide-solide  $k_{LS}$  à partir d'un taux de mouillage  $f$  correspondant à l'ensemble du lit et d'une mesure locale du produit  $k_{LS}.f$  comme celle à laquelle conduit l'électrochimie. De plus, si l'écoulement n'est pas homogène sur la section du réacteur, une mesure locale ne sera pas représentative. Il semble donc délicat de déterminer précisément  $k_{LS}$  par la méthode électrochimique en condition de mouillage partiel.

Par contre, à la fois l'électrode et les particules de solide peu soluble ayant des surfaces de nature différente des particules de catalyseur, et sans doute une mouillabilité différente, on peut penser que le mouillage y sera différent. Donc, pour les deux techniques, la valeur obtenue sera représentative de ce qui se passe au niveau de l'électrode ou du lit de particules de solide peu soluble, mais pas forcément du lit de catalyseur.

Un autre avantage de la méthode par dissolution est qu'elle autorise beaucoup plus de liberté quant à la nature des fluides (possibilité d'utiliser des produits organiques). C'est donc la méthode par dissolution qui a été retenue.

Le choix entre le naphthalène, l'acide benzoïque et le  $\beta$ -naphthol reste à préciser. Le naphthalène a un point de fusion beaucoup plus bas que l'acide benzoïque et le naphthol (respectivement 80, 121 et 122 °C à 1 atm), ce qui facilite sa mise en forme. Mais le  $\beta$ -naphthol est beaucoup moins soluble dans l'heptane, ce qui évite une diminution trop rapide de la taille des particules. Une étude préliminaire est nécessaire pour finaliser le choix des solides (et des fluides), et également optimiser les conditions opératoires (hauteur du lit). Il faut également s'assurer que la mouillabilité du  $\beta$ -naphthol n'est pas trop éloignée de celle de l'alumine.

	<i>Sensibilité au taux de mouillage</i>	<i>Gamme opératoire (liquide, solide)</i>	<i>Facilité de mise en oeuvre</i>	<i>Mesure représentative de l'ensemble du lit</i>
<i>Dissolution de solide</i>	-	+	++	+
<i>Méthode électrochimique</i>	-	--	+	-

**Tableau 3 : Avantages et inconvénients des méthodes de mesure du coefficient de transfert de matière**

### 3.3. Paramètres influant sur le coefficient de transfert liquide-solide

La littérature comporte une quantité importante de travaux portant sur l'impact des conditions opératoires et des propriétés des fluides sur le transfert de matière liquide-solide en réacteurs à lit fixe en régime ruisselant. Tous ces travaux concernent le système eau-air.

Ils montrent que le transfert de matière liquide-solide augmente avec la **vitesse de liquide**. Par contre, les auteurs ne relèvent que très peu d'influence de la **vitesse de gaz** [Nigam et coll. 2002], mis à part Specchia et coll. [1978] et Lakota et Levec [1990] qui remarquent que le transfert augmente d'abord rapidement avec la vitesse superficielle de gaz puis plus lentement jusqu'à atteindre une asymptote. Highfill et Al-Dahhan [2001] a également relevé un effet important de la vitesse superficielle du gaz mais aussi de la **pression opératoire**,  $k_{LS}$  augmentant de 50% quand la pression opératoire passe de 22 à 36 bar ( $V_{GS}=1\text{cm/s}$ ) dans toute la gamme de  $V_{LS}$  étudiée (0,2 à 5 mm/s).

Tous les auteurs ont également observé, comme en système monophasique, que la diminution du diamètre des grains entraînait une augmentation du coefficient de transfert. Cet effet est lié à l'augmentation relative du rôle de la diffusion par rapport à la convection.

### 3.4. Modélisation

Les corrélations permettant d'accéder au coefficient de transfert liquide-solide mettent généralement en jeu les nombres de Schmidt liquide et de Sherwood, sous la forme du produit  $Sh \times Sc_L^{-1/3}$ . Le taux de mouillage influant directement sur le transfert liquide-solide et les méthodes de mesure ne permettant pas de déterminer  $k_{LS}$  indépendamment du taux de mouillage  $f$ , les modèles sont présentés sous la forme  $k_{LS} \times f$ . Ce produit, apparaissant dans le nombre de Sherwood est non seulement corrélé au terme  $Sc_L^{1/3}$ , mais aussi aux nombres de Reynolds du liquide et du gaz. La littérature propose de nombreuses corrélations qui sont toutes relativement proches. Les principales sont présentées dans le Tableau 4.

<i>Auteurs</i>	<i>Méthode</i>	<i>Taille et forme des particules</i>	<i>Système</i>	<i>Vitesse de liquide [cm/s]</i>	<i>Vitesse de gaz [cm/s]</i>	<i>Corrélations en régime de faible interaction Trickle flow</i>
<b>Van Krevelen et Krekels, 1948</b>	Dissolution de l'acide benzoïque	Grains de 2,9 à 14,5 mm	Air-eau Air-glycerol Air-benzène	0,012 à 0,37	0	$\frac{k_{LS} \cdot a_{LS}}{D_m \times a^2} = 1,8 (Re'_L)^{0,5} Sc^{1/3}$ $Re'_L = \frac{\rho_L V_{LS}}{\mu_L \times a}$ $0,013 < Re'_L < 12,6$
<b>Hirose et coll., 1974</b>	Dissolution de l'acide benzoïque	Billes de 2,8/5,5/12 mm	Air-eau	0,6 à 24,5	0,7 à 100	$\epsilon_B Sh = 1,56 Re_L^{0,5} Sc^{1/3}$
	Réaction d'oxydo-réduction	Billes de Cu 3,2/6,4/12,7 mm	Air-(ions dichromates en solution acide)	0,05 à 2	0 à 200	
<b>Goto et Smith, [1975a]</b>	Dissolution du $\beta$ -naphthol	Grains de 2,4 et 0,5 mm	Air-eau	0,05 à 0,53	0 à 0,76	$\frac{k_{LS} a_{LS}}{D_m} = \alpha \left( \frac{\rho_L V_{LS}}{\mu_L} \right)^n \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \right)^{1/3}$ $dp=2,41mm, \alpha=45 \text{ cm}^{n-2}, n=0,56$ $dp=0,54mm, \alpha=153 \text{ cm}^{n-2}, n=0,67$
<b>Goto et coll., [1975b]</b>	Dissolution du $\beta$ -naphthol	Grains de 2,4 mm	Air-eau	0,05 à 0,53	0 à 0,76	$\frac{k_{LS} a_{LS}}{a V_{LS}} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L D_m} \right)^{2/3} = 1,31 Re_L^{-0,4}$ $0,2 < Re_L < 20$
	Dissolution du naphthalène	Grains de 0,54, 1,08 et 2,4mm				
<b>Specchia et coll., [1978]</b>	Dissolution de l'acide benzoïque	Cylindres 3x3 et 6x6mm	Air-eau, air-eau+additifs	0,16 à 0,83	6 à 156	<u>Ecoulement ruisselant (<math>V_{SG}=0</math>)</u> $\frac{f \cdot Sh}{Sc^{1/3}} = 2,79 (Re'_L)^{0,70}$ $Re'_L = \frac{\rho_L V_{LS}}{\mu_L \times a}$ <u>Gaz continu</u> $\ln \left( \frac{f \cdot Sh}{Sc^{1/3}} \right) = 1,84$ $+ 0,311 \cdot \ln(We \cdot 10^3) - \frac{6,33}{\ln(We \times 10^3)^2}$ $We = \frac{\rho_L V_{LS}^2 d_p}{\epsilon_{Lt}^2 \times \gamma_L}$
<b>Satterfield et coll., [1978]</b>	Dissolution de l'acide benzoïque	Cylindres 3x3 et 6x6mm	N <sub>2</sub> , He, Air - eau	0,048 à 2,5		<u>Ecoulement ruisselant (<math>V_{SG}=0</math>)</u> $\frac{f \cdot Sh}{Sc^{1/3}} = 0,815 (Re_L)^{0,822}$ $Re_L < 60$



<i>Auteurs</i>	<i>Méthode</i>	<i>Taille et forme des particules</i>	<i>Système</i>	<i>Vitesse de liquide [cm/s]</i>	<i>Vitesse de gaz [cm/s]</i>	<i>Corrélations en régime de faible interaction Trickle flow</i>
<b>Losada et Pironti, [1988]</b>	Dissolution de l'acide benzoïque	Billes 5,3 à 6,7	Air-eau	0,245 à 7,85	2,7 à 88	$Sh.f = 0,12 Re_L^{1,66} Re_G^{0,13}$ $16 < Re_L < 53$ et $Re_G < 2,2 \cdot 10^6$ $Re_L^{-3,136}$
<b>Lakota et Levec, [1990]</b>	Dissolution de naphthalène	Cylindres de 6,1x4,7mm	Air-eau	0,072 à 4,3	0,25 à 24,5	$Sh^* Sc_L^{-1/3} = 0,487 (Re_L^{**})^{0,495}$ $Sh^* = \frac{k_{LS} d_S \varepsilon_B}{D_m (1 - \varepsilon_B)}$ $Re_L^{**} = \frac{V_{LS} d_S \rho_L \times \varepsilon_B}{\mu_L \times \varepsilon_L \times (1 - \varepsilon_B)}$ $15 \leq Re_L^{**} \leq 600$ $d_S = 6 \frac{V_p}{S_p}$
<b>Chou, [1979]</b>	Méthode chimique	Sphères 7,8 mm	Air-solution électrolytique	0,8 à 1,5	7 à 38	Corrélation en régime pulsé
<b>Rao et Drinkenburg, [1985]</b>	Méthode chimique	Cylindres de 3x3 et 6x6 mm	Air-solution électrolytique	$g_{0l}=3$ à $26,6$ $kg.m^{-2}.s^{-1}$	$g_{0g}=0,07-1,16$ $kg.m^{-2}.s^{-1}$	$\frac{f.Sh}{Sc^{1/3}} = 0,24 \left( \frac{Re_L^*}{\varepsilon_L} \right)^{0,75}$ Avec $Re_L^* = \frac{g_{0l} \times d_p}{\varepsilon_{Lt} \times \mu_L}$

**Tableau 4 :** Corrélations pour le calcul du coefficient de transfert de matière liquide-solide

## Conclusions

Il ressort de l'étude bibliographique que l'hydrodynamique des réacteurs à lit fixe est très complexe mais aussi très étudiée en régime ruisselant à mouillage total, mais que le régime ruisselant à mouillage partiel n'est pas encore bien maîtrisé.

Peu d'études ont été menées pour décrire l'écoulement localement, c'est-à-dire au niveau de quelques grains de catalyseur. Les méthodes généralement mises en œuvre pour déterminer le taux de mouillage reposent sur des concepts intuitifs plutôt que sur des développements théoriques précis. En outre, il est important pour notre étude de développer une méthode découplant la mesure du taux de mouillage de celle du coefficient de transfert de matière liquide-solide.

Une analyse critique de la bibliographie a permis de sélectionner les techniques de mesure à mettre en œuvre. Elle a conduit à opter pour trois techniques de mesure du taux de mouillage : la méthode par traçage de la phase liquide, la méthode de mesure des gradients de pression et la méthode colorimétrique où le taux de mouillage est identifié par traitement d'images. La méthode chimique, pas assez flexible pour une étude académique, et l'IRM, impossible à utiliser dans le cadre de cette thèse, ont été écartées. Les modèles utilisés par les deux techniques retenues doivent être analysés en détail, modifiés le cas échéant, pour aboutir à une interprétation rigoureuse des résultats expérimentaux.

Par ailleurs, pour mesurer le coefficient de transfert de matière liquide-solide, la méthode par dissolution a été préférée à la méthode électrochimique, car elle permet une mesure globale et offre plus de souplesse au niveau des conditions opératoires (fluides industriels). Elle doit faire l'objet d'une étude préliminaire pour identifier le solide à mettre en œuvre, la hauteur optimale de lit, la technique d'analyse à utiliser.

# CHAPITRE II : STRATEGIE D'ETUDE ET OUTILS EXPERIMENTAUX

## 1. Stratégie d'étude

L'étude bibliographique a montré que l'hydrodynamique des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant à mouillage total est relativement bien maîtrisée, mais que le régime ruisselant à mouillage partiel reste mal caractérisé. En particulier, très peu de travaux se sont attachés à étudier l'écoulement au niveau local sur quelques grains de catalyseur. L'objectif de cette étude est donc double :

- Mieux comprendre le phénomène de mouillage partiel à l'échelle locale et quantifier en particulier l'influence de l'affinité liquide-solide sur le taux de mouillage.
- Constituer une base de données expérimentale du taux de mouillage et du coefficient de transfert de matière  $k_{LS}$  en lit fixe dans un large domaine de conditions opératoires pour établir un modèle prédictif.

Avant même d'aborder ces deux points, la première difficulté concerne la détermination de l'affinité liquide-solide, caractérisée par l'angle de contact. En effet, dès que

des solides poreux sont mis en œuvre, cette mesure devient très complexe et demande une étude détaillée. Trois techniques de caractérisation sont utilisées : la méthode de Washburn, la goniométrie (goutte posée et bulle captive) et la microcalorimétrie d'immersion. La signification de ces différentes méthodes suivant le solide étudié est discutée au chapitre III ainsi que la comparaison des résultats obtenus. Cette étude préalable permet de mieux cerner les problèmes posés par la mesure de l'angle de contact, grandeur essentielle de cette étude.

#### *Étude locale*

Avant toute étude paramétrique en lit fixe d'alumine poreuse, donc opaque, il a paru nécessaire de « voir » le phénomène de mouillage sur une géométrie approchée, avec des particules de même type. Une **première maquette** est donc dédiée à l'étude du mouillage à l'échelle locale, sur un nombre réduit de particules solides (une couche de billes), afin de mieux identifier les phénomènes de développement du film liquide (écoulement, rupture) et d'intégrer les caractéristiques d'affinité liquide-solide dans la prédiction du taux de mouillage. La technique de mesure du taux de mouillage utilisée est une méthode d'imagerie avec éclairage laser, proche de la LIF (Fluorescence Induite par Laser), permettant une détermination directe du taux de mouillage. A partir de calculs PIV, les zones de liquide soit stagnante soit dynamique (à faible vitesse ou forte vitesse) peuvent également être délimitées. Les paramètres étudiés sont : la fréquence de gouttage, le débit et la nature du liquide, la nature des particules (poreuses ou non, plus ou moins mouillables). En plus de l'observation locale, cette étude doit mettre en évidence l'impact que peut avoir la mouillabilité sur le taux de mouillage sur les mêmes billes que celles mises en œuvre dans un lit fixe mais dans une configuration 2D. Développer par ailleurs une maquette et une méthode de mesure permettant d'accéder directement au taux de mouillage dans un vrai lit de particules s'avère donc indispensable.

#### *Étude paramétrique*

Pour obtenir des mesures significatives du taux de mouillage et du coefficient de transfert de matière liquide-solide en lit fixe, on utilisera deux autres maquettes constituées d'un lit fixe réel (3D) visant à répondre à plusieurs objectifs. Le premier est de qualifier les méthodes de détermination du taux de mouillage. Le second est de valider les tendances mises en évidence sur la maquette locale, comme la prépondérance de l'affinité liquide-solide. Enfin, le dernier est une étude paramétrique permettant de développer un modèle prédictif complet.

La **seconde maquette**, le **lit fixe de colorimétrie**, est constituée d'une colonne transparente renfermant le lit de particules ( $L=50$  cm ;  $D_c=6$  cm). Le principe de la mesure consiste à fixer un colorant ajouté au liquide sur les zones mouillées du lit et à procéder à différents traitements d'images. Cette analyse d'images peut être effectuée à plusieurs hauteurs permettant un suivi axial du taux de mouillage. Les paramètres étudiés sont : débit et nature du liquide, débit de gaz, taille et forme du catalyseur, prémouillage du lit et distribution du liquide.

La **dernière maquette (pilote IFP)** en acier inoxydable permet de travailler dans des conditions plus représentatives des réacteurs industriels, afin de quantifier l'influence de la pression opératoire sur le taux de mouillage (obtenu par traçage et méthode hydrodynamique) et le coefficient de transfert de matière liquide-solide (mesuré par dissolution). Les paramètres de l'étude sont : débit et nature des phases, et pression de travail. Les essais sur cette colonne ( $L=1,3$  m ;  $D_c=5$  cm) ont été réalisés à l'IFP-Lyon.

Les méthodes expérimentales envisagées sont très différentes, tant dans leur principe que dans leur mise en œuvre. La première est directe et locale mais demande une analyse d'images très fine et surtout un changement du lit de particules à chaque expérience. Les deux autres, expérimentalement moins contraignantes, reposent sur une modélisation approfondie, soit du comportement du traceur soit de la perte de charge.

La confrontation de ces méthodes de mesure du mouillage partiel constituera donc un des apports majeurs de ce travail, et doit permettre de sélectionner la technique la plus appropriée à l'obtention de données pour établir les corrélations attendues.

Ce chapitre s'articule en deux parties : la première est consacrée au choix des liquides et solides utilisés et la seconde à la définition des outils expérimentaux et des conditions opératoires.

## 2. Les milieux étudiés

Quantifier l'influence de l'affinité liquide-solide sur le mouillage en réacteur à lit fixe implique de travailler sur plusieurs systèmes liquide-solide. Les différents systèmes ont été choisis pour répondre à la fois aux problématiques industrielles de l'IFP et également aux questions plus académiques soulevées par ce problème de mouillage partiel.

## 2.1. Les solides

Les supports de catalyseur rencontrés dans les réacteurs à lit fixe industriels sont en général composés d'alumine ou de mélange silice/alumine. Différents types d'alumine, avec des porosités  $\varepsilon_i$  et des aires spécifiques  $a_s$  variables, seront donc mis en œuvre dans les trois pilotes. Différentes tailles de particules ont été étudiées, entre 2 et 6 mm de diamètre. Des particules de nature différente ont également été testées :

- des billes de verre de 2mm sur la maquette globale pour y déterminer le coefficient de dispersion axiale,
- des billes de polypropylène de 6 mm sur la maquette locale pour travailler sur des billes non poreuses. De plus, les polymères sont connus comme étant hydrophobes et présentent donc une affinité pour les solvants très différente de celle de l'alumine.

Ces différents solides ont permis de couvrir une gamme étendue d'angles de contact liquide-solide. Leurs principales propriétés sont regroupées dans le Tableau 1.

	<i>Nature de la phase</i>	<i>Forme, <math>d_p</math> [mm]</i>	$\rho_s$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\varepsilon_i$ [-]	$a_s$ [m <sup>2</sup> /g]
<b>Support de catalyseur IFP (SCS69)</b>	98% $\gamma$ -alumine	Billes, 2,5	3195	0,591	83
<b>Alumine SASOL (2,5/210_TKA809) (z600200_TE142)</b>	97% $\gamma$ -alumine	Billes, 2,5	3804	0,75	192
		Cylindres, 2,9	3552	0,71	310
<b>Alumine CALDIC (4-8 Grade D)</b>	80% $\chi$ 20% $\gamma$ et $\eta$	Billes, 6	2886	0,517	277
<b>Polypropylène</b>	-	Billes, 6	880	0	0,12
<b>Verre</b>	-	Billes, 2	2525	0	0,2

**Tableau 1 : Propriétés physiques des solides mis en œuvre**

## 2.2. Les liquides

Les liquides peuvent être classés en deux familles. La première présente un intérêt industriel et comprend notamment l'heptane, fluide modèle très utilisé à l'IFP pour simuler le comportement des hydrocarbures industriels. Le gasoil, réactif liquide des réactions d'hydrotraitement, n'a pas été utilisé à cause de ses propriétés de moussage aux températures inférieures à 100°C. Le n-heptane a été employé sur les trois pilotes et sera le fluide de référence. L'isohexadécane est le traceur utilisé sur le lit fixe IFP.

La deuxième famille de liquides revêt un intérêt plus académique pour la compréhension du phénomène de mouillage partiel. L'eau et l'éthanol ont été mis en œuvre sur la maquette locale et le lit fixe colorimétrique. L'eau est un liquide d'étude intéressant car moins mouillant que l'heptane (tension superficielle élevée), tandis que l'éthanol a un comportement intermédiaire. Le tableau ci-dessous (Tableau 2) regroupe les principales propriétés physiques des fluides de cette étude.

	$\rho_L$ à 20 °C [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu_L$ à 20 °C [cp]	$\gamma_L$ à 20 °C [mN/m]	$n$ à 20°C [-]
<i><b>n-Heptane</b></i>	680	0,387	20,14	1,3847
<i><b>Gasoil</b></i>	850	6,34	29,5	1,4703
<i><b>Isohexadécane</b></i>	785	3,95	24,7	1,4315
<i><b>Eau industrielle</b></i>	1000	1,00	69,5	1,3300
<i><b>Ethanol</b></i>	790	1,074	22,4	1,3611

**Tableau 2 : Propriétés physiques des liquides étudiés**

## 2.3. Les gaz

L'utilisation de différentes pressions d'azote et de SF<sub>6</sub>, gaz 10 fois plus dense que l'azote, a permis de couvrir une large gamme de masse volumique, afin de se rapprocher des valeurs élevées de pression rencontrées dans les réacteurs à lit fixe industriels.

	$\rho_G$ à 25 °C, 0 bar relatif [kg/m <sup>3</sup> ]	$\rho_G$ à 25 °C, 9 bar relatif [kg/m <sup>3</sup> ]	$\mu_G$ à 25 °C [cP]	$\rho_G$ à 25 °C, 4 bar relatif [kg/m <sup>3</sup> ]
<i>Azote</i>	1,13	11	$1,77 \cdot 10^{-2}$	-
<i>SF<sub>6</sub></i>	6,16	-	$1,65 \cdot 10^{-2}$	32

**Tableau 3 : Propriétés physiques des gaz étudiés**

### 3. Etude locale du mouillage : monocouche de billes (pseudo lit 2D)

#### 3.1. Objectifs

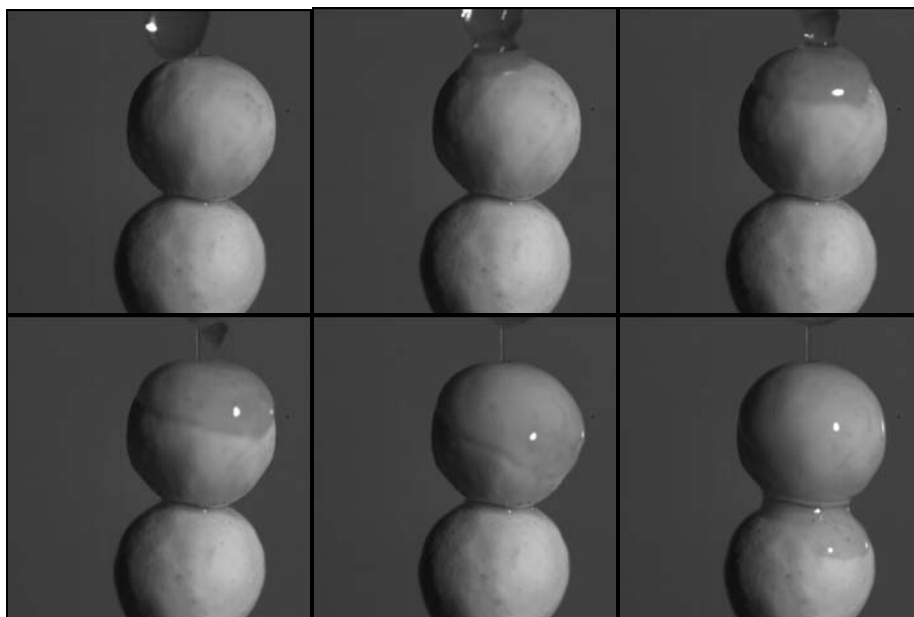
Rappelons que cette maquette permet l'étude du mouillage en écoulement et à l'échelle locale. L'objectif est de caractériser le phénomène de mouillage sur un dispositif où l'on contrôle parfaitement la distribution du liquide. L'idée de cette maquette bi-dimensionnelle est de visualiser le phénomène de mouillage (développement, rupture de film), de mesurer directement le taux de mouillage et d'accéder aux vitesses locales de liquide. Le taux de mouillage et la vitesse du film ont été déterminés respectivement par traitement d'images et traitement PIV.

#### 3.2. Essais préliminaires

Quelques essais ont été réalisés sur un chapelet de billes d'alumine, de 8 mm de diamètre, traversées de part en part par un fil transparent en nylon. Ces essais ont permis d'aider à la conception de la maquette d'étude locale et sont présentés en guise de préambule. Une caméra rapide EUROCAMS FV CMOS a été utilisée pour l'acquisition d'images (éclairage naturel). Deux colorants ont été testés, le rouge de soudan (essais avec heptane) et une encre (essai avec eau) pour augmenter le contraste entre zones sèches et mouillées. Le liquide était déposé sur la première particule à l'aide d'une pipette pasteur. Ces essais (Figure 1a et b) ont montré qu'une prise de vue à une fréquence de 500 Hz permettait de suivre l'évolution d'une goutte sur les particules et que la mesure d'épaisseurs de film était envisageable. La formation du film liquide sur les particules et sa propagation ont pu être suivies. La formation de zones stagnantes entre deux particules est également observée. Ces



essais ont mis en évidence l'influence de la porosité interne des particules sur l'écoulement du liquide, ce dernier étant déposé soit sur des particules sèches, soit sur des particules saturées de liquide : les particules sèches ont plutôt tendance à aspirer le liquide par capillarité tandis que des billes préalablement mouillées favorisent l'étalement du film. Il apparaît donc important de travailler avec des particules poreuses, plus représentatives de la réalité industrielle.



**Figure 1a :** Ecoulement d'heptane sur un chapelet de billes d'alumine prémouillé



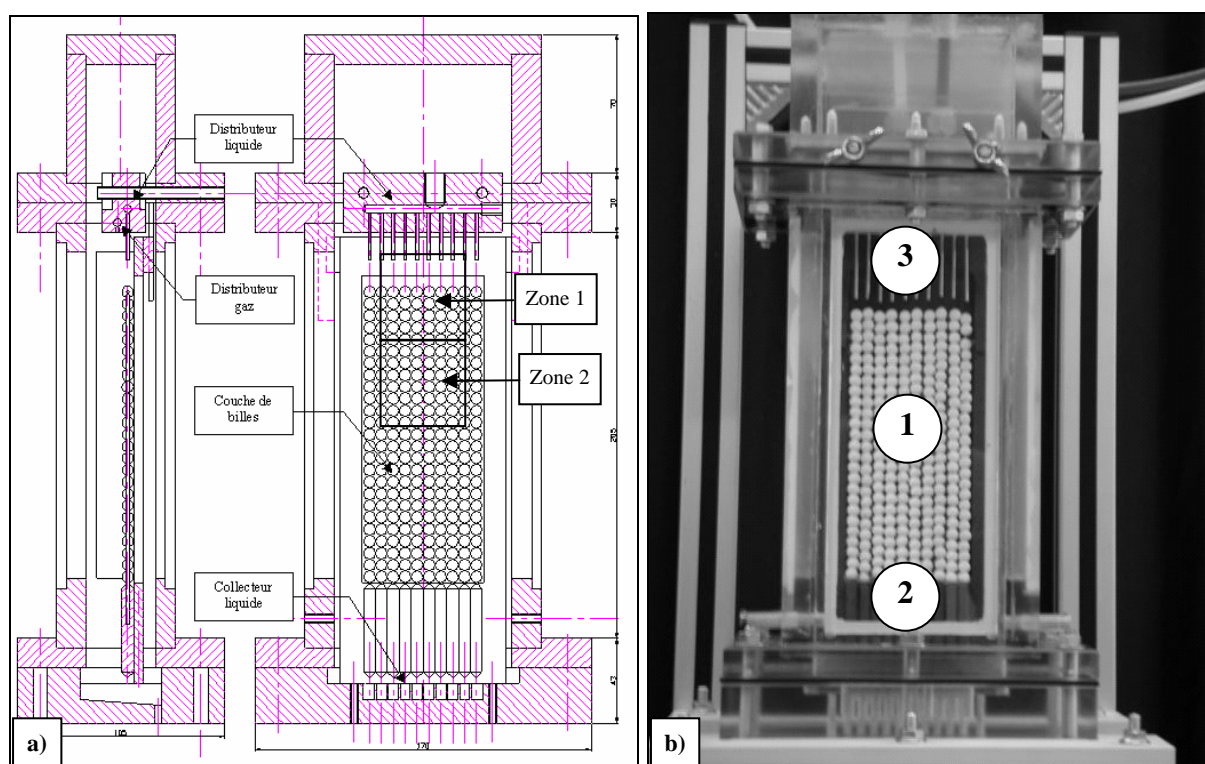
**Figure 1b :** Ecoulement d'encre sur un chapelet de billes d'alumine non prémouillé

### 3.3. Description de la maquette

Le schéma de la maquette est présenté Figure 2a. Les billes de 6 mm (1), percées de part en part, sont maintenues par des tiges métalliques verticales (diamètre 1 mm), fixées au bas d'une plaque en PVC sur des supports cylindriques(2), pour éviter tout contact entre la paroi et les particules. Le distributeur de liquide (3) est un tube creusé dans une pièce

d'altuglas. Il est muni de dix aiguilles de 0,5 mm de diamètre interne qui distribuent le liquide de manière uniforme sur les dix chapelets de billes. Le distributeur peut être déplacé, pour arroser les billes au sommet ou en périphérie, de gauche à droite et d'avant en arrière. Il est possible d'imposer un débit de gaz, le distributeur de gaz étant creusé dans la même pièce d'altuglas que le distributeur liquide. Une photo de la maquette est présentée Figure 2b.

Les débits de liquide sont mesurés par un débitmètre massique Micromotion à effet Coriolis. Le liquide est stocké dans une cuve sous pression et un débit constant est maintenu en assurant une pression constante dans la cuve. Les paramètres étudiés ainsi que le principe des mesures de taux de mouillage et de vitesses de liquide, obtenues par traitement PIV, sont décrits dans les paragraphes suivants.



**Figure 2 : a) Schéma et b) photo de la maquette d'étude locale**

### 3.4. Paramètres étudiés

Le Tableau 4 regroupe les différents paramètres d'étude. Quatre liquides et un gaz sont étudiés. Deux types de billes ont été envisagés : des billes d'alumine poreuses, ainsi que des billes de polypropylène non poreuses pour étudier l'influence de la porosité interne sur le mouillage externe. Les débits de liquide sont compris entre 0,5 et 5 l/h (ce qui conduit à des vitesses superficielles variant de 0,4 à 4 mm/s en divisant le débit par la surface d'un rectangle

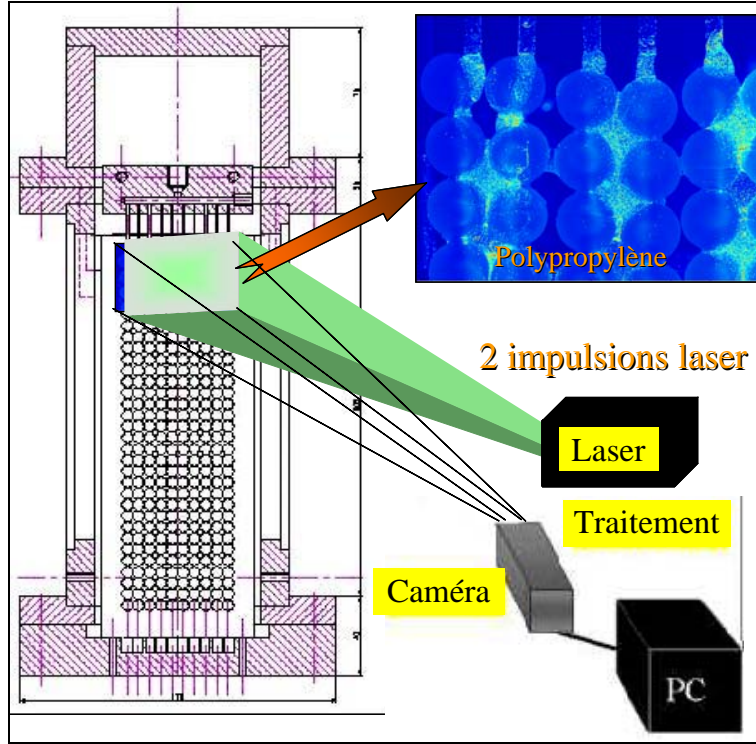
de largeur équivalente au diamètre d'une bille et de longueur équivalente aux 10 diamètres (soit  $3,6 \text{ cm}^2$ ) et permettent de couvrir une large gamme de taux de mouillage.

<i><b>Paramètres étudiés</b></i>	<i><b>Gamme</b></i>
<i><b>Liquide</b></i>	
Nature	Eau Heptane Ethanol Mélanges Eau-Ethanol
$Q_L$ [l/h]	0-5
<i><b>Gaz</b></i>	
Nature	Azote
$Q_G$ [l/h]	50-100
<i><b>Catalyseur</b></i>	
Forme	Sphère
Nature	Alumine (poreux) Polypropylène (non poreux)
$d_p$ [mm]	6
<i><b>Température</b></i>	Ambiante
<i><b>Pression</b></i>	atmosphérique

**Tableau 4 : Paramètres de l'étude locale**

### 3.5. Instrumentation : Imagerie par fluorescence de microparticules et PIV

Pour déterminer le taux de mouillage  $f$  de la monocouche de billes, la colorimétrie a tout d'abord été envisagée, avec un colorant dilué dans la phase liquide pour augmenter le contraste entre les zones mouillées et les zones sèches. Mais cette technique conduit à l'adsorption du colorant sur les particules et nécessite donc le nettoyage de ces dernières, la couche de bille ne pouvant pas être changée pour chaque essai. Si, au cours du temps, les zones mouillées s'asséchaient, le catalyseur resterait marqué par la teinture et la mesure serait faussée. Une technique plus complexe combinant PIV (Vélocimétrie par Image de Particules) et LIF (Fluorescence Induite par Laser [Augier et coll., 2003]) a donc été retenue. La phase liquide estensemencée de particules microniques agissant comme des traceurs qui vont suivre l'écoulement sans le modifier. La PIV permet d'une part de discriminer les zones où le liquide est en mouvement des zones où il est à l'arrêt, et d'autre part d'accéder aux champs de vitesses du film.



**Figure 3 : Principe de la mesure sur la monocouche de billes**

Le système PIV, fourni par la société Lavision, nécessite une source lumineuse, généralement un laser, des particules d'ensemencement et une caméra. Le principe général consiste à enregistrer des images de particules éclairées par laser à des instants successifs. La phase liquide est iciensemencée de particules fluorescentes microniques (rhodamine/PMMA) de diamètre compris entre 1 et 20 microns. Les particules de traceur doivent être de petite taille et de masse volumique proche de celle du fluide porteur pour ne pas créer de perturbations hydrodynamiques et suivre fidèlement la phase liquide. Raffel et coll. [1998] ont défini un temps caractéristique de relaxation  $\tau_p$  qui caractérise le temps nécessaire à ces particules soumises à la traînée de Stokes pour atteindre leur vitesse terminale de chute :

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\rho_L \nu_L} \quad \text{Equation 2.1}$$

avec  $\rho_p$  la masse volumique des particules ( $1188 \text{ kg/m}^3$ ) et  $d_p$  leur diamètre (entre 1 et  $20 \mu\text{m}$ ).  $\tau_p$  est donc de l'ordre de grandeur de  $10^{-6}$  seconde, bien plus petit que le temps correspondant aux vitesses interstitielles ( $\sim 1 \text{ cm/s}$ ) rencontrées dans notre système si l'on considère l'épaisseur du film liquide  $e$  ( $\sim 150 \mu\text{m}$ ) comme longueur caractéristique ( $\frac{e}{v_*} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ s}$ ). Les particules s'adaptent donc parfaitement aux structures de l'écoulement.

La taille des particules ne doit pas être cependant trop petite pour qu'elles puissent produire suffisamment de lumière diffusée. Une taille de particules de l'ordre du micron (ou de la dizaine de microns) permet une bonne observation. Trois concentrations différentes en particules de rhodamine/PMMA (1,5 ; 3 et 4,5 g/l) ont été testées. La concentration intermédiaire offre un très bon compromis tant pour le calcul de taux de mouillage que pour le traitement PIV, les particules étant suffisamment nombreuses pour identifier la position des zones mouillées mais pas trop pour pouvoir appliquer un traitement PIV, les particules devant rester ponctuelles.

La source laser utilisée est un laser impulsionnel Newwave de 120 millijoules généralement employé à 80% de sa puissance. Une telle puissance s'avère nécessaire pour bien éclairer les particules du fait des pertes d'énergie importantes dues à la configuration particulière du système de mesure : une lentille diffracte ici le faisceau laser pour éclairer l'ensemble de la maquette. Cette source laser génère deux impulsions lumineuses décalées dans le temps de  $\Delta t$ . La maquette est éclairée de face et la zone illuminée est relativement large, 4 à 5 cm de côté (Figure 3). La profondeur de champ est de l'ordre d'un rayon de particules correspondant à la zone de présence potentielle du liquide à observer, contrairement à la PIV classique qui emploie plutôt une nappe fine perpendiculaire à la caméra. Ce choix permet d'augmenter la profondeur du domaine de mesure tout en ayant une incertitude raisonnable sur les vitesses mesurées.

Le mouvement des particules est filmé par une caméra CCD (12 bits, résolution 1376×1040) pour avoir un bon compromis entre rapidité et haute résolution. Le capteur CCD est déclenché en synchronisation avec chaque impulsion du laser pour être exposé uniquement à la lumière le temps de l'impulsion. Les doublets d'images de particules éclairées à  $t$  et  $t+\Delta t$  sont enregistrés sur deux clichés séparés.

La rhodamine réémet la lumière du laser à une longueur d'onde connue (580 nm). Pour s'affranchir des problèmes de réflexion de la source laser et du fait que les billes de la maquette réémettent également à une longueur proche de celle de la rhodamine, un filtre interférentiel centré sur la longueur d'onde de la rhodamine a été utilisé. Deux images de l'écoulement séparées de  $\Delta t$  (3 ms) sont capturées. La mesure de la vitesse en un point résulte d'un traitement statistique du déplacement des particules de rhodamine dans une zone autour de ce point. Cette technique de mesure permet d'accéder à deux grandeurs : le taux de mouillage après avoir appliqué différents traitements aux images brutes obtenues (chapitre IV), et le champ de vitesses, par traitement PIV classique, afin de différencier les zones stagnantes et dynamiques.

## 4. Etude paramétrique en lit fixe

L'objectif principal de cette étude est de mettre au point des mesures significatives du taux de mouillage en lit fixe et de renseigner une base de données expérimentale de taux de mouillage et de coefficients de transfert de matière liquide-solide sur un lit fixe représentatif d'un lit industriel. Les débit et nature de chaque phase, la pression de travail, les propriétés du catalyseur sont les paramètres de l'étude.

### 4.1. Lit fixe de colorimétrie (maquette 3D)

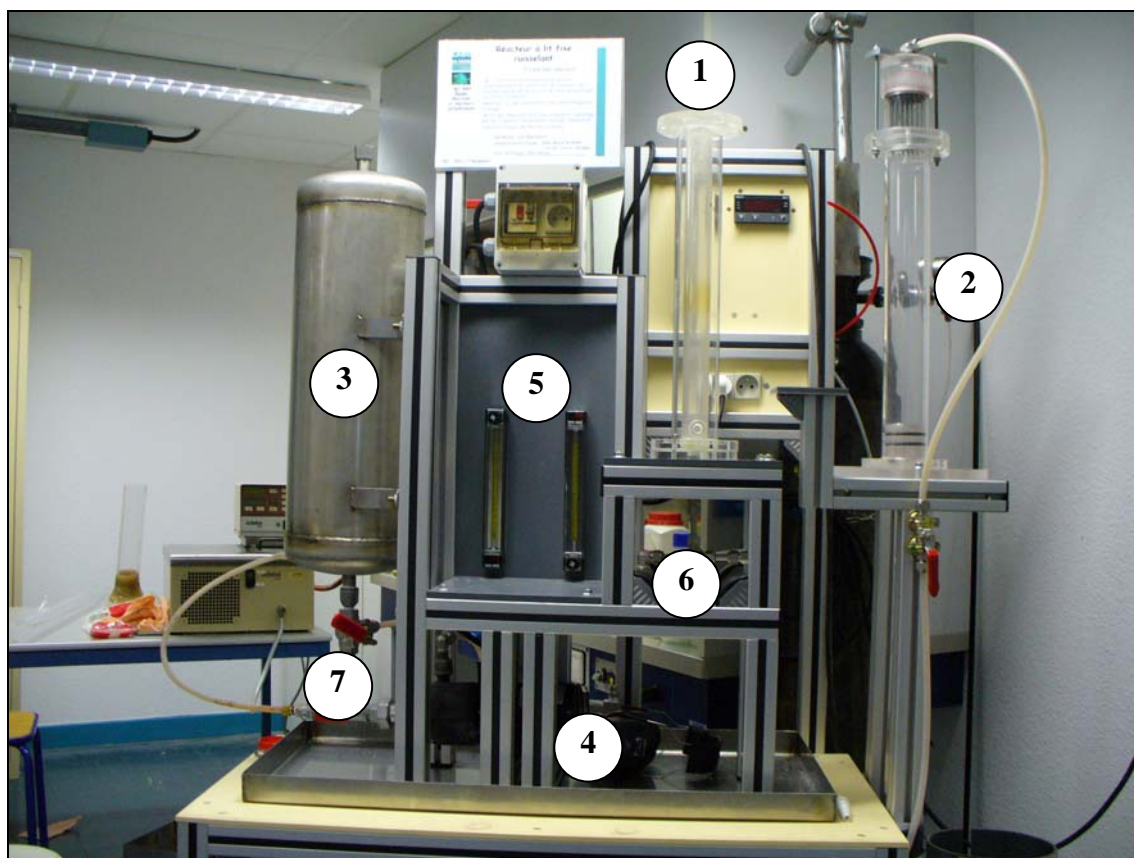
#### a) Objectifs

Cette maquette doit permettre d'appréhender le phénomène de mouillage en lit fixe au niveau local (sur une section mais aussi axialement), de comparer aux informations obtenues sur la plaque de particules et de fournir des données pour l'étude paramétrique à l'échelle globale (notamment influence de la taille et de la forme du catalyseur, influence du débit gaz). La géométrie de ce lit fixe est proche de celle d'un lit industriel mais l'accès au taux de mouillage est direct, par traitement d'images. Les travaux de Lazzaroni et coll. [1988] et de Ravindra et coll. [1997] ont posé les jalons de la conception de cette maquette.

#### b) Description de la maquette

La maquette (Figure 4) comporte deux bancs de mesure avec pour chacun une colonne de 50 cm de long, et respectivement de 27mm (1) et 57mm (2) de diamètre intérieur.

Le premier banc (1) a permis de mener des études préliminaires de traçage et de transfert avant de travailler sur le pilote semi-industriel. La colonne associée est thermostatée et peut fonctionner en écoulement de liquide seul aussi bien ascendant que descendant. Le liquide, stocké dans un réservoir de 40 l (3), est mis en mouvement par une pompe centrifuge Bioblock (4) puis passe par deux débitmètres à flotteur Brooks (5) suivant le débit à mesurer. En fonction de la configuration d'écoulement choisie, le liquide est alimenté en tête ou en fond de colonne et distribué par une simple plaque perforée. Une seringue (6) que l'on peut positionner en haut ou en bas de la colonne permet de réaliser des injections de traceur. Le liquide est ensuite évacué vers un bac de stockage.

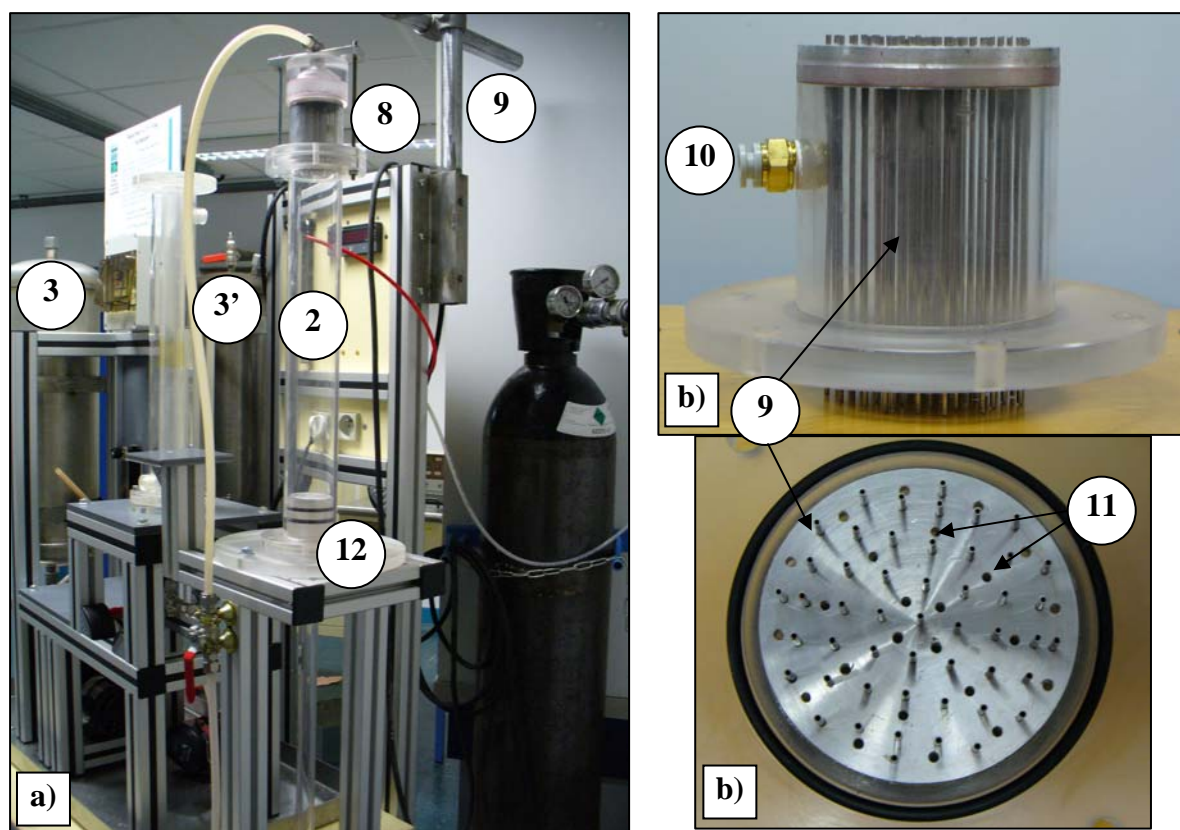


**Figure 4 : Photo d'ensemble de la maquette froide**

Le second banc est utilisé pour les essais de colorimétrie et est présenté plus en détail Figure 5a. Pour une étude soignée et détaillée du taux de mouillage, les capteurs choisis sont donc beaucoup plus précis que ceux de la première configuration, notamment pour les mesures de débit liquide. En effet, la précision d'un débitmètre à flotteur est de 5% Pleine Echelle (PE) alors qu'un débitmètre type Coriolis assure une précision de  $\pm 0,7\%$  de la mesure, soit  $\pm 0,2\%$  de la PE. Deux bacs de stockage contiennent respectivement le liquide pur (3) et le liquide coloré (3'). Une vanne trois voies (7) permet de basculer rapidement d'une alimentation à l'autre. Le liquide est mis en circulation par une pompe à engrenage Verder de pression de refoulement 4 bar. Le liquide arrive en tête de colonne où il est distribué indépendamment du gaz. La géométrie du distributeur (Figure 5b), semblable au prototype IFP, permet une bonne répartition du liquide et du gaz à l'entrée du réacteur pour limiter l'effet de la distribution sur l'évolution axiale du taux de mouillage. En effet, le liquide est distribué par 49 capillaires de 1 mm de diamètre interne et 10cm de longueur (9). Une chambre creusée dans une pièce d'altuglas (8) assure un niveau de liquide minimum au-dessus des capillaires pour homogénéiser sa répartition. Le gaz, alimenté par une bouteille, est injecté dans l'espace intermédiaire du distributeur (10) et réparti par 24 orifices de 2mm de



diamètre (11) de façon indépendante du liquide. Le liquide traverse la colonne composée de deux tubes coulissant l'un dans l'autre, le tube intérieur étant découpé en 11 tronçons de 3,5 cm de hauteur et de 57mm de diamètre intérieur, qui permettent un suivi axial du taux de mouillage. Le liquide est ensuite évacué vers un stockage ventilé par une plaque perforée (12).



**Figure 5 : a) Colonne de 60 mm et b) distributeur gaz-liquide de la maquette de colorimétrie**

Cette plaque perforée est placée dans la tête d'un piston qui permet de remonter le tube intérieur. En fin d'essai, le lit peut donc être remonté et analysé en tranche pour déterminer l'évolution axiale du taux de mouillage. Le dimensionnement du piston a été étudié pour qu'il offre à la fois la rigidité nécessaire pour supporter le lit, permettre son déplacement et éviter tout engorgement à l'évacuation du liquide et du gaz.

Le chargement du lit a été effectué suivant un protocole précis. Une manchette de 50 cm de long est ajoutée en tête de colonne pour assurer une vitesse de chute des particules suffisante aussi bien en pied qu'en tête de colonne. La quantité de particules chargée est pesée pour chaque essai pour vérifier la reproductibilité du degré de vide du lit de particules.



c) Conditions étudiées

L'ensemble des conditions opératoires examinées est résumé dans le Tableau 5. Trois liquides et un gaz sont étudiés ainsi que plusieurs formes et tailles de particules d'alumine. Les essais sont menés à température ambiante et pression atmosphérique.

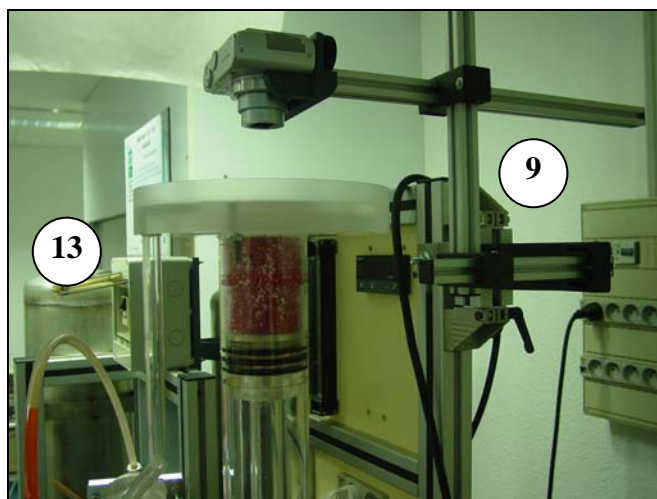
<b><i>Paramètres étudiés</i></b>	<b><i>Gamme</i></b>
<b><i>Liquide</i></b>	
Nature	Eau, Heptane, Ethanol
$\rho_L$ [kg/m <sup>3</sup> ]	700-1000
$\mu_L$ [cP]	0,4-1,1
$V_{LS}$ [mm/s]	0,2-10
<b><i>Gaz</i></b>	
Nature	Azote
$\rho_G$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1,19
$\mu_G$ [cP]	0,02
$V_{GS}$ [mm/s]	0-200
<b><i>Catalyseur</i></b>	
Forme	Sphère, Cylindre
Nature	Alumine (poreux)
$d_p$ [mm]	2-6
<b><i>Pression</i></b> [bar]	Atmosphérique
<b><i>Température</i></b> [°C]	25

**Tableau 5 : Paramètres de l'étude sur la maquette de colorimétrie**

d) Métrologie : cartographie des zones mouillées par colorimétrie

Le traçage colorimétrique est utilisé pour cartographier le lit. Le lit est d'abord noyé de liquide pendant 5 minutes. Puis la colonne est mise en régime pendant 30 minutes, aux débits de gaz et liquide de l'essai, en utilisant le liquide pur stocké dans le premier bac. Cette mise en régime correspond à plusieurs dizaines de fois le temps de séjour du liquide dans la colonne à la vitesse la plus faible et permet de s'assurer que le régime permanent est atteint. La vanne trois voies est alors commutée et l'alimentation en liquide pur est remplacée par l'alimentation en liquide coloré. Les colorants utilisés sont l'éosine dans l'eau et l'éthanol, le rouge de soudan dans l'heptane. Les concentrations ont été choisies pour obtenir un contraste important entre les zones mouillées et celles qui ne le sont pas, sans modifier  $\gamma_L$ . Le liquide coloré circule pendant 5 à 30 minutes, suivant le débit étudié, puis l'alimentation de traceur est coupée et une étape de rinçage au liquide pur est réalisée.

Une fois l'essai terminé, le lit est drainé, le distributeur est retiré et le plateau de récupération des particules installé (Figure 6, (13)). Le bras articulé supportant l'appareil photo est placé au dessus du lit et une prise de vue est effectuée (9). Le piston est remonté, le premier insert retiré, les billes contenues dans le tronçon sont évacuées et une nouvelle photo est prise. On procède ainsi sur toute la longueur du réacteur pour obtenir l'évolution axiale de la répartition du liquide. Cette première série de photos permet de mesurer un taux de mouillage moyen dans la section du lit située face à l'écoulement, à différentes hauteurs, et de cartographier le mouillage sur la section de la colonne. Une deuxième série d'images est obtenue en étalant un échantillon des billes contenues dans chaque tronçon sur une plaque perforée. Ces photos donnent accès au taux de mouillage moyen dans le volume considéré et au taux de mouillage de chaque particule. Le traitement des images sera présenté au chapitre V.



**Figure 6 :** Support de l'appareil photo et acquisition des images

## 4.2. Pilote IFP

### a) Objectifs

Ce pilote, basé à l'IFP Lyon, répond à un certain nombre de contraintes industrielles : utilisation de solvants organiques et surtout pressions relativement élevées. Il est réalisé en acier inoxydable, les capteurs sont de type industriel et l'ensemble est équipé des organes de sécurité classiques rencontrés sur les unités chimiques industrielles. Les différents éléments du pilote (le réacteur, le circuit liquide, les circuits gaz) sont décrits et illustrés par un schéma d'ensemble (annexe 2.1).

b) Le réacteur

Le réacteur (Figure 7), en acier inoxydable, fait 1,3 m de long pour un diamètre intérieur de 49mm et permet de travailler à une pression absolue maximum de 10 bar et à une température maximale de 100°C. Le diamètre de la colonne est suffisant pour limiter les effets de bords. Le réacteur peut fonctionner en écoulement gaz/liquide descendant (lit ruisselant) et ascendant (en lit noyé). Le gaz et le liquide sont alimentés séparément par un distributeur de technologie et design identiques à celui du lit fixe de colorimétrie. Un capteur de pression Brooks permet des mesures de pertes de pression le long du lit. Un capteur de température placé au sein du lit permet de suivre la température du mélange gaz-liquide. La colonne est également équipée de deux vannes à fermeture rapide, situées en entrée et en sortie, permettant une mesure de la rétention liquide dynamique.

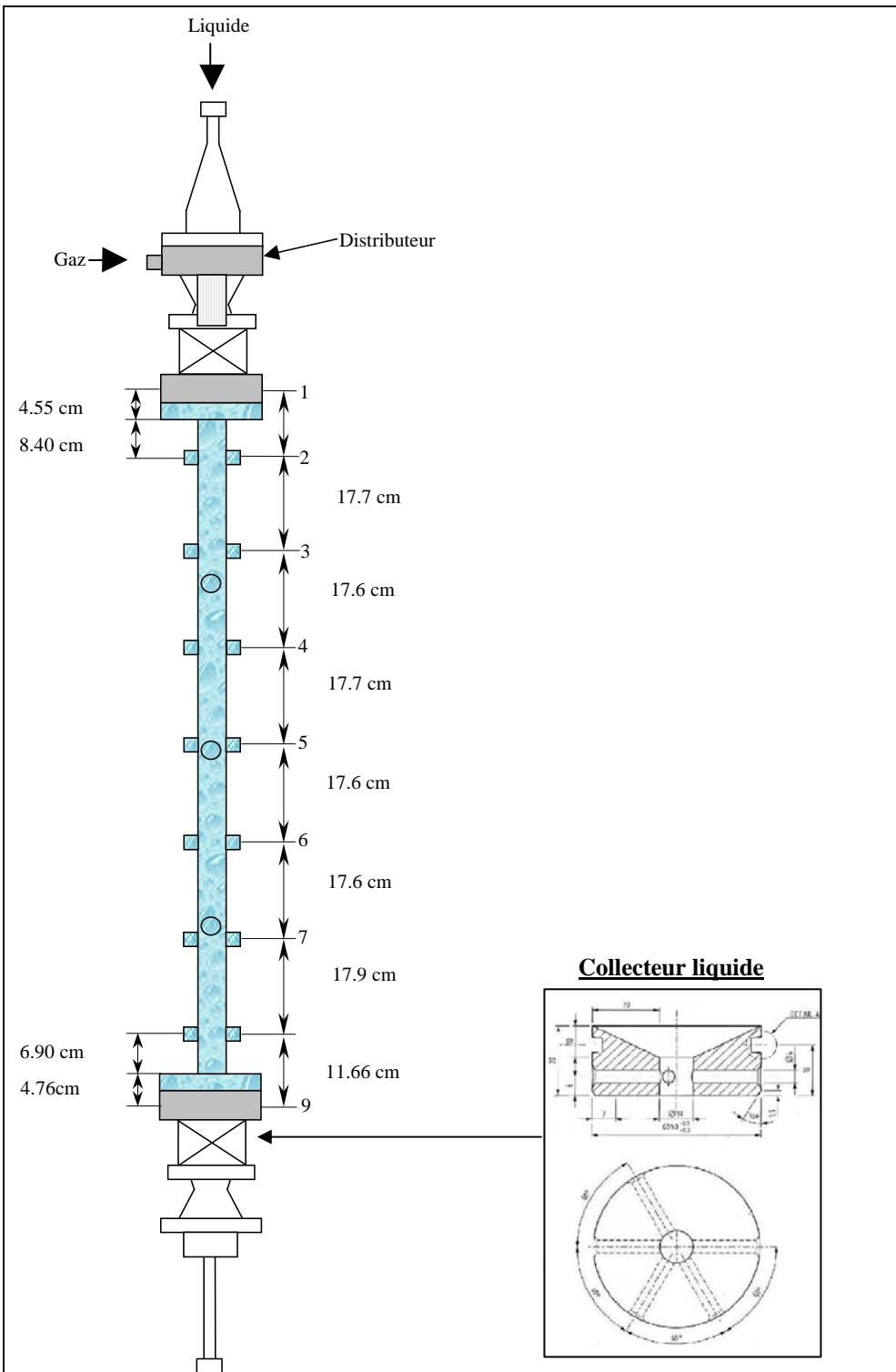
Un collecteur (Figure 7) est placé en fond de colonne pour assurer une concentration homogène en traceur en sortie de lit (voir paragraphe suivant). Le protocole de chargement est le même que celui suivi pour la maquette de colorimétrie, la manchette faisant 1,3 m de long.

c) Les circuits fluides

☞ Circuit liquide

Le liquide est stocké à l'extérieur et mis en mouvement par une pompe centrifuge multiétagée pouvant assurer un débit maximum de 4m<sup>3</sup>/h. En fonctionnement heptane/azote, le liquide va directement sur l'unité via le débitmètre. En marche heptane/SF<sub>6</sub>, le liquide passe par un échangeur puis par un saturateur, le SF<sub>6</sub> étant très soluble dans l'heptane.

Le débit est réglé manuellement par une vanne de réglage et mesuré par un débitmètre type Coriolis Micromotion. Le liquide est ensuite distribué dans la colonne par le haut ou le bas suivant le sens d'écoulement choisi, et traverse le lit catalytique mélangé au gaz. En sortie de colonne, le mélange gaz-liquide est séparé dans le séparateur qui permet le maintien de la pression en tête de la colonne. Le gaz et le liquide sortant du séparateur sont de nouveau mélangés et retournent au bac de charge. En fonctionnement sous azote, le gaz est évacué à l'atmosphère et en fonctionnement sous SF<sub>6</sub>, le gaz est renvoyé au dévésiculeur du compresseur.



**Figure 7 : Schéma de principe de la colonne du pilote IFP**

👉 Circuit Azote

L'azote est fourni par le réseau IFP 170 bar et détendu par exemple à 12 bar pour une pression en tête de colonne de 10 bar absolu. Le débit d'azote est mesuré par un débitmètre massique type Coriolis.

### ☞ Circuit SF<sub>6</sub>

Une boucle fermée permet de disposer de 65Nm<sup>3</sup>/h de SF<sub>6</sub> à 7 bar absolu en sortie de compresseur (soit 5 bar en tête de colonne). Le SF<sub>6</sub> en sortie de compresseur passe par le débitmètre massique type Coriolis. Comme pour le circuit azote, la pression est régulée dans le séparateur. Après le séparateur, le gaz est acheminé jusqu'au bac de stockage, passe par le dévésiculeur et est renvoyé au compresseur, qui permet de compenser les pertes de charge. Une partie du SF<sub>6</sub> est dérivée vers le saturateur pour saturer la phase liquide en SF<sub>6</sub>.

### d) Les boucles d'injection

Deux systèmes d'injection, situés en tête et en fond de colonne, permettent de réaliser les essais de traçage en écoulement ascendant ou descendant. Le volume de la boucle d'injection a été minimisé pour que le signal d'entrée se rapproche au maximum d'une impulsion de Dirac. Pour réduire ce volume, deux vannes quatre voies actionnées pneumatiquement ont été employées. Le volume de liquide piégé dans le boisseau de la vanne est de 15,7ml, soit environ 1,5% du volume de liquide que peut contenir la colonne si l'on considère une porosité de lit de 0,4. Ce système présente l'avantage de limiter au maximum la dispersion du signal de traçage entre le point d'injection et l'entrée de la colonne.



**Figure 8 : Vanne d'injection 4 voies de tête de colonne**

### e) Paramètres étudiés

Les plages de conditions opératoires envisagées sur ce pilote sont présentées dans le Tableau 6.

Deux liquides et deux gaz différents sont étudiés. Les essais sont menés à trois pressions de travail, à température ambiante à 2 vitesses superficielles de gaz et 6 vitesses superficielles de liquide.

<b>Paramètres étudiés</b>	<b>Gamme</b>
<b>Liquide</b>	
Nature	Heptane
$\rho_L$ [kg/m <sup>3</sup> ]	680
$\mu_L$ [cP]	0,5
$V_{LS}$ [mm/s]	0,5-10
<b>Gaz</b>	
Nature	Azote, SF <sub>6</sub>
$\rho_G$ [kg/m <sup>3</sup> ]	1-30
$\mu_G$ [cP]	0,02
$V_{GS}$ [mm/s]	0-100
<b>Catalyseur</b>	
Forme	Sphère
Nature	Verre (mesure de $Pe_L$ ) Alumine Naphtol (mesure de $k_{LS}$ )
$d_p$ [mm]	2
<b>Pression</b> [bar relatif]	0-9
<b>Température</b> [°C]	25

**Tableau 6 : Paramètres de l'étude globale**f) Techniques de mesure

Diverses techniques de mesures sont utilisées pour déterminer les différents paramètres nécessaires au calcul du taux de mouillage.

☞ Mesure de la rétention liquide

La mesure de rétention dynamique liquide est réalisée par la méthode volumétrique grâce à deux vannes à fermeture rapide situées en tête et pied de réacteur. Les deux vannes sont fermées simultanément afin d'isoler dans la colonne le liquide et le gaz qui y circulent. Pendant ce temps, le gaz et le liquide continuent à circuler dans un circuit parallèle. Après séparation des deux phases par gravité, le réacteur est mis à l'atmosphère et le liquide est collecté dans une éprouvette graduée. Le volume, la masse et la température du liquide sont relevés.

La rétention dynamique peut également être déterminée à partir des signaux de traçage en calculant pour une impulsion le moment d'ordre 1 de la distribution de temps de séjour (c'est-à-dire le temps de séjour moyen).

### ☞ Mesure du taux de mouillage par méthode hydrodynamique

Les contraintes liquide-solide et gaz-solide sont directement proportionnelles à la surface mouillée par le liquide, et donc au taux de mouillage  $f$ . A partir de mesures de rétentions liquides et de pertes de charge, et d'une modélisation correcte de ces contraintes, il est donc possible de remonter jusqu'à  $f$ .

Les mesures de pertes de pression sont réalisées avec un capteur de pression différentielle Brooks. Les valeurs des pressions différentielles sont mesurées entre l'entrée et la sortie du lit à l'aide d'un capteur Rosemount et acquises sur le logiciel Testpoint. Neuf piquages sont répartis sur toute la longueur du réacteur (Figure 7) pour suivre l'évolution axiale de la perte de charge et déterminer le taux de mouillage par le modèle hydrodynamique présenté chapitre V-Partie A. Les branches du capteur sont remplies de liquide à chaque mesure.

### ☞ Mesure du taux de mouillage par traçage de la phase liquide

Lors de l'injection de traceur non adsorbable en lit fixe de particules poreuses partiellement mouillées, la dispersion du traceur en sortie provient de la dispersion axiale de l'écoulement mais également de la diffusion du traceur à l'intérieur des grains poreux. Cette diffusion est affectée par le taux de mouillage du grain. Avec une modélisation appropriée et par identification sur les signaux entrée/sortie, le taux de mouillage des grains poreux peut être estimé.

L'isohexadécane a été choisi comme traceur non adsorbable pour son indice de réfraction (1,4315) relativement éloigné de celui de l'heptane (1,3847) et sa miscibilité élevée. Un "bouchon" de traceur est injecté en entrée de réacteur en utilisant les boucles d'injection décrites précédemment. La concentration en traceur en entrée et sortie de lit est déterminée en mesurant en ligne l'indice de réfraction de la solution, une courbe d'étalonnage  $C=F(n)$  ayant été préalablement établie. Les sondes optiques, fournies par la société Photonetics (pour plus de détails sur leur fonctionnement [Boyer et coll., 2002]), sont placées dans les brides en tête et pied de colonne. Le collecteur placé en fond de lit (Figure 7) est particulièrement important pour les essais à basses vitesses pour s'assurer que la sonde se trouve bien dans une zone irriguée par le liquide en écoulement et garantir une concentration représentative de toute la section de la colonne. Les signaux sont acquis via le logiciel Testpoint et traités de deux manières : suivant les modèles classiques et suivant le modèle de traçage présenté chapitre V-Partie B.

### *☞ Mesure du coefficient de transfert de matière liquide-solide*

La mesure du coefficient de transfert de matière liquide-solide est effectuée par dissolution d'un solide peu soluble. La concentration en solide dissous est mesurée en sortie de lit et un modèle d'écoulement permet d'évaluer  $k_{LS}$ .

La concentration en solide dissous est suivie par un spectrophotomètre UV Varian. Des échantillons de phase liquide sont prélevés à intervalles de temps réguliers pour s'assurer que le régime permanent est bien atteint. Des séparateurs gaz-liquide permettent de prélever quand la colonne est sous pression.

## Conclusions

Dans la première partie de ce manuscrit, nous avons mis en évidence que de nombreux paramètres pouvaient jouer sur le taux de mouillage. Les différents pilotes présentés ici permettent de couvrir la plupart des grandeurs susceptibles de jouer sur  $f$  (Tableau 7). En effet, les différents liquides envisagés permettent de travailler sur l'effet de leurs propriétés physico-chimiques et de l'affinité liquide-solide dans des gammes proches de celles rencontrées dans les réacteurs industriels. Le  $SF_6$  simule des pressions élevées puisqu'il présente une masse volumique beaucoup plus forte que l'azote. Un éventail relativement important de formes et de tailles de particules permettra de mieux cerner l'influence de la géométrie des grains. La qualité des organes de mesures choisis favorise le contrôle des conditions opératoires et la reproductibilité des résultats.

Dans la suite de ces travaux, la première étape consistera à examiner les différentes techniques de mesures de la mouillabilité et à fixer la ou les techniques le(s) plus adaptée(s) à la caractérisation de nos systèmes. Ce problème fera l'objet du chapitre III.

Les différents outils expérimentaux nécessitent également le développement de méthodes d'interprétations spécifiques qui seront décrites dans la suite du manuscrit :

- La maquette locale demande un traitement d'images adapté pour déterminer un taux de mouillage représentatif de la monocouche (chapitre IV).
- Les méthodes  $\Delta P$  et de traçage ont besoin d'être approfondies pour dégager les approches les plus fiables parmi toutes celles proposées dans la littérature. De même, la maquette de colorimétrie nécessite la mise en place d'un protocole de traitement précis et toute une série de validations expérimentales. Dans le chapitre V, nous traiterons ces différents points.



Enfin, le chapitre VI sera consacrer à l'étude paramétrique du taux de mouillage et du coefficient de transfert de matière liquide-solide. Un modèle prédictif, faisant intervenir des notions hydrodynamiques et physico-chimiques, sera également présenté pour  $f$  et  $k_{LS}$ .

	Réacteur industriel	Monocouche de billes	Lit fixe de colorimétrie	Pilote IFP
D <sub>c</sub> [mm]	2000-5000	-	57	50
H [m]	1,5-15	-	0,4	1,2
P [bar relatif]	50-150	atmosphérique	atmosphérique	0-9
T [°C]	300	ambiante	ambiante	ambiante
VVH [h <sup>-1</sup> ]				
Catalyseur				
Nature	Alumine supportée	Alumine Polypropylène	Alumine	Alumine
Forme	Sphère, trilobe, cylindre	Sphère	Sphère, cylindre	Sphère
d <sub>p</sub> [mm]	1-2	6	2,5-5,5	2,5
Liquide				
Nature	Gasoil	Eau, Ethanol, Heptane	Eau, Ethanol, Heptane	Heptane
ρ <sub>L</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	600-1000	600-1000		
μ <sub>L</sub> [cP]	0,1-2	0,1-2		
V <sub>LS</sub> [mm/s]	1-10	0,5-10		
Gaz				
Nature	H <sub>2</sub>	Air	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> , SF <sub>6</sub>
ρ <sub>G</sub> [kg/m <sup>3</sup> ]	15-30		1,2	1,2-35
μ <sub>G</sub> [cP]	0,02		0,02	0,02
V <sub>GS</sub> [mm/s]	10-200	-	0-200	0-100

**Tableau 7 : Domaines de variation des paramètres en réacteur industriel et dans cette étude**



# CHAPITRE III : CARACTERISATION DE LA MOUILLABILITE

La définition de la mouillabilité, et la détermination des différentes grandeurs qui permettent de la caractériser, constituent un préalable incontournable pour bien comprendre quelles sont les contributions de la physico-chimie et de l'hydrodynamique dans le phénomène de mouillage partiel en réacteur à lit fixe.

La première partie de ce chapitre décrit le phénomène de mouillabilité et les différentes techniques de mesures envisageables pour déterminer l'angle de contact triphasique  $\theta$ . Ensuite, après avoir sélectionné les techniques de mesures les plus adaptées pour répondre aux problèmes posés par les solides étudiés, notamment le fait que les catalyseurs soient poreux, elles sont validées sur des solides tests, non poreux, et relativement bien référencés dans la littérature. Enfin, les résultats obtenus sur les différentes alumines par les différentes techniques sont discutés et les valeurs les plus représentatives retenues.

# 1. Bibliographie

## 1.1. Notion de mouillabilité

Dans la nature, la matière peut exister sous trois états : solide, liquide et gaz. Dans les liquides, les molécules sont faiblement liées, ce qui les rend parfaitement déformables. Mais les liquides ont une cohésion, une molécule ne pouvant s'éloigner beaucoup des autres (forces d'attraction). Ces forces intermoléculaires de cohésion sont responsables de la tension superficielle des liquides, les molécules au sein du liquide attirant celles de la surface. La tension interfaciale  $\gamma_L$  est l'énergie par unité de surface (ou encore la force par unité de longueur) à fournir pour créer une interface entre deux phases différentes. Par exemple, la tension liquide-vapeur de l'eau pure est de  $0,072 \text{ J/m}^2$  : pour créer un mètre carré d'interface eau-vapeur d'eau, il faut donc apporter 0,072 Joule. C'est la **tension superficielle** qui fait qu'en l'absence des forces de gravité, une goutte est de forme sphérique, le nombre moyen de molécules voisines étant le plus élevé et l'énergie de l'ensemble la plus basse.

Si une goutte de liquide est déposée sur une surface plane, elle forme une calotte sphérique caractérisée par **un angle de contact  $\theta$** . Cet angle est lié aux trois tensions interfaciales mises en jeu (les tensions solide-vapeur, solide-liquide et liquide-vapeur) par la loi de Young qui traduit l'équilibre des tensions interfaciales à la ligne de contact (Figure 1).

### a) Angle de contact à l'équilibre (équation de Young)

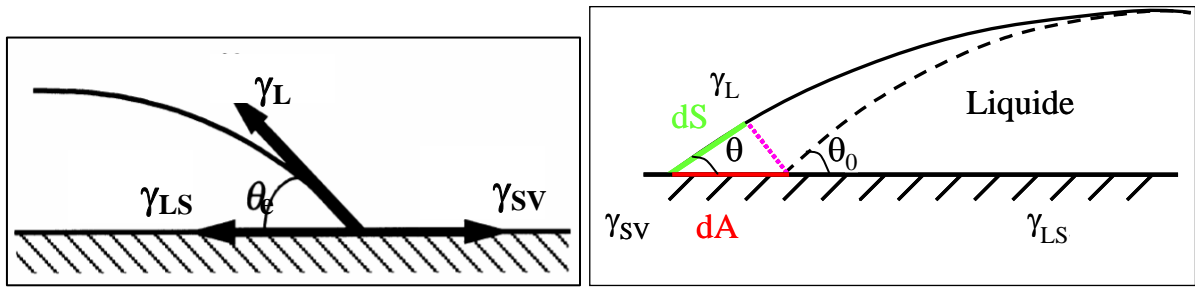
Pour un solide parfaitement lisse et homogène, on peut calculer la variation d'énergie libre du système lors du déplacement de la ligne triple selon :

$$dG^S = (dG^S)_{SV} + (dG^S)_{LS} + (dG^S)_{LV}$$

$$dG^S = dA (\gamma_{LS} - \gamma_{SV}) + dS \gamma_L = dA (\gamma_{LS} - \gamma_{SV}) + dA \gamma_L \cos(\theta)$$

$$\text{A l'équilibre } \frac{dG^S}{dA} = 0 \Leftrightarrow \gamma_L \cos \theta_e + \gamma_{LS} - \gamma_{SV} = 0 \text{ [Loi de Young, 1805]}$$

**Equation 3.1**

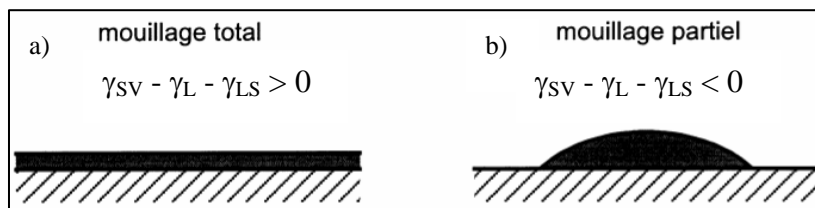


**Figure 1 : Angle de contact à l'équilibre**

La loi de Young est également obtenue en projetant l'équilibre des forces sur le plan du solide (Figure 1a).

L'angle de contact traduit la compétition entre les énergies de cohésion qui existent entre les molécules au sein du liquide et les forces d'adhésion entre le liquide et le solide. Deux cas peuvent alors se présenter :

- La tension solide-vapeur est suffisamment élevée pour qu'il soit plus favorable énergétiquement de remplacer l'interface solide-vapeur par les deux autres : une interface liquide-solide et une interface liquide-vapeur. L'angle de contact est alors nul et le liquide est parfaitement mouillant pour la surface (Figure 2a).
- La tension solide-vapeur est inférieure à la somme des deux autres tensions : alors la goutte ne s'étale pas totalement, l'angle de contact est strictement compris entre 0 et 180° et le mouillage est partiel (Figure 2b). C'est ce cas qui est le plus fréquent. Pour certaines applications, on cherche à augmenter la mouillabilité au maximum (peintures) et pour d'autres à la minimiser (textiles imperméables).

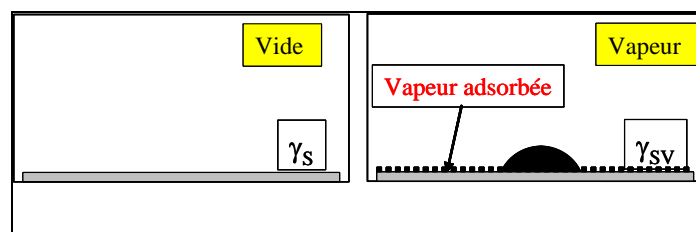


**Figure 2 : Mouillage d'un support solide par un liquide**

Dans l'écriture de l'équation de Young, on considère souvent par hypothèse que  $\gamma_s \approx \gamma_{sv}$ , où  $\gamma_s$  désigne l'énergie de surface du solide en équilibre avec sa propre vapeur et qui est une propriété intrinsèque du solide à une température donnée. Mais l'énergie de surface peut être considérablement réduite dans le cas où la vapeur du liquide s'adsorbe sur la surface du solide (Figure 3). La pression d'étalement  $\pi_e$  traduit cette différence entre l'énergie de surface « vraie »  $\gamma_s$  et l'énergie de surface du solide en équilibre avec la vapeur du liquide

$\gamma_{sv}$  :  $\pi_e = \gamma_s - \gamma_{sv}$  et correspond à la pression superficielle du gaz adsorbé à  $p=p^0$  (pression à saturation). Elle peut être obtenue par la mesure d'une isotherme d'adsorption de la vapeur considérée. L'équation de Young devient alors :  $\gamma_L \cos \theta_e + \gamma_{LS} - \gamma_s + \pi_e = 0$ .

La pression d'étalement est négligeable dans tous les cas où  $\gamma_L > \gamma_s$  et où les liquides sont non volatils [Van Oss, 1996].

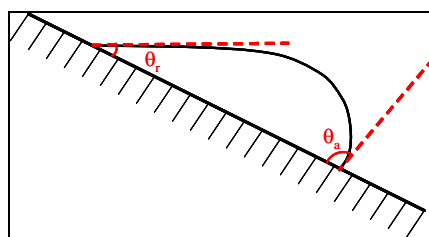


**Figure 3 : Définitions de  $\gamma_s$  et  $\gamma_{sv}$  (figure d'après Lazar, 2003)**

L'angle de contact à l'équilibre caractérise l'affinité d'un liquide pour un solide mais n'est pas suffisant pour comprendre le phénomène de mouillage en écoulement. En effet, l'angle de contact à l'équilibre est une donnée statique qui ne tient pas compte de la dynamique du déplacement du liquide sur le solide.

#### b) Hystérèse de mouillage

De nombreux auteurs [de Gennes, 1985 ; Dussan, 1976] se sont donc penchés sur la caractérisation de l'angle de contact dynamique et de son évolution avec la vitesse de déplacement du liquide sur une plaque inclinée. On peut distinguer l'angle à l'avancée  $\theta_a$  qui se trouve à l'avant de la goutte ou du front liquide et l'angle au retrait  $\theta_r$  qui se trouve à l'arrière (Figure 4) et généralement,  $\theta_a > \theta_e > \theta_r$ . La différence entre ces différents angles provient notamment de la rugosité et de l'hétérogénéité (chimique, morphologique ...) de la surface, ou encore d'une contamination de cette surface. De façon générale, plus la surface est rugueuse, et plus la différence entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$  est importante (mais à très forte rugosité, la différence entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$  peut redevenir faible).



**Figure 4 : Angles à l'avancée et au retrait (figure d'après Lazar, 2003)**

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet des hétérogénéités de surface ou de la rugosité [Bico et coll., 2002 ; Tröger et coll., 1997] et proposé des généralisations de la loi de Young.

➤ La relation de Wenzel [Wenzel, 1936], relie l'angle de contact apparent  $\theta_{app}$  mesuré en déposant une goutte de liquide sur une surface rugueuse à l'angle de contact vrai. Ce dernier est donné par la formule de Young, et que l'échelle de rugosité est petite devant celle de la goutte.  $\theta_{app}$  est évalué en considérant comme précédemment un petit déplacement de la ligne de contact parallèlement à la surface et en se plaçant à l'équilibre :

$$\gamma_L \cos \theta_{app} + r_u (\gamma_{SV} - \gamma_{LS}) = 0 \quad \text{Equation 3.2}$$

où  $r_u \geq 1$  est un facteur intégrant l'effet de la rugosité du solide (surface réelle / surface apparente).

Pour  $r_u=1$  (solide lisse), on retrouve la loi de Young, mais pour  $r_u > 1$  on a la relation suivante entre l'angle apparent et l'angle de Young  $\theta_e$  en l'absence de rugosité :

$$\cos \theta_{app} = r_u \cos \theta_e \quad [\text{Wenzel, 1936}] \quad \text{Equation 3.3}$$

D'après cette loi, si  $\theta_e < 90^\circ$  (solide mouillable) on a  $\theta_{app} < \theta_e$ , tandis que si  $\theta_e > 90^\circ$  alors  $\theta_{app} > \theta_e$ .

**La rugosité amplifie donc la tendance naturelle du matériau vis-à-vis d'un liquide :** il sera d'autant plus mouillable ou non mouillable qu'il est rugueux.

➤ La relation de Cassie-Baxter [Cassie et Baxter, 1944], représente l'angle de contact pour une surface présentant une microhétérogénéité, de nature chimique ou physique :

$$\cos \theta_{e \text{ composite}} = \chi_1 \cos \theta_{e1} + \chi_2 \cos \theta_{e2} \quad [\text{Cassie-Baxter, 1944}] \quad \text{Equation 3.4}$$

où  $\chi_1$  et  $\chi_2$  sont les fractions de surface respectives de chaque phase et  $\theta_{e1}$  et  $\theta_{e2}$  leurs angles de contact.

Si l'on considère la surface rugueuse comme une surface mixte avec les anfractuosités remplies de gaz ou de liquide suivant la nature du matériau, on remarque que ces deux lois (3.3 et 3.4) ne coïncident pas.

Pour  $\theta_e > 90^\circ$ , les surfaces texturées suivront, suivant leur degré de rugosité, soit la loi de Wenzel, soit la loi de Cassie-Baxter avec piégeage d'air dans les interstices. Pour  $\theta_e < 90^\circ$ , le mouillage sera d'abord décrit par l'équation 3.4 avec une surface mixte liquide/solide aux faibles angles de contact, puis aux angles plus élevés par l'équation 3.3 pour laquelle on considère que le solide reste sec en avant de la goutte.

Pour une surface mouillable et poreuse, on peut penser que l'imprégnation des pores sera totale au dépôt de la goutte, et qu'elle correspondra donc à un composite solide/liquide, d'angle de contact apparent inférieur à celui du matériau dense puisqu'au niveau des pores

$\cos\theta_e=1$  (contact liquide-liquide). C'est typiquement le type de comportement que peut avoir la surface d'un catalyseur.

## 1.2. Mesure de la mouillabilité et limitations

### a) Méthodes de mesure

Différentes techniques expérimentales permettent de mesurer l'angle de contact. La revue de Lazghab et coll. [2005] fait une présentation exhaustive de ces méthodes. Nous ne citerons ici que les plus fréquemment rencontrées dans la littérature. On peut les classer en mesures directes ou indirectes de l'angle de contact et en mesures statiques ou dynamiques.

#### *$\alpha$ ) Méthodes directes*

##### Méthode de la goutte posée

L'utilisation d'un goniomètre (Figure 5a) permet de déterminer l'angle de contact en déposant une goutte de liquide sur le support solide. A partir de l'image, prise par une caméra équipée d'un dispositif de grossissement, de l'étalement du liquide sur le solide à l'équilibre, l'angle entre la tangente à la goutte à la ligne de contact et le support est mesuré. Le support peut être courbe mais il est délicat de déposer une goutte sur une particule sphérique et de traiter l'image correspondante. Cette technique est plutôt réservée à des supports non poreux parfaitement lisses et homogènes, même s'il est envisageable de l'utiliser avec un support poreux saturé de liquide. Si les interactions à l'interface solide/liquide n'induisent pas de variation importante et rapide de l'angle de contact au cours du temps, cette technique de la goutte posée permet de déterminer l'angle à l'équilibre  $\theta_e$  et constitue donc une méthode de mesure *statique* de l'angle.

Ces interactions peuvent être dues par exemple à :

- la pénétration du liquide, si le support est poreux,
- l'évaporation du liquide,
- la migration de tensio-actifs depuis la surface du solide vers la surface du liquide,
- des réactions chimiques entre le solide et le liquide,
- une dissolution ou un gonflement du solide par le liquide.

Si ces interactions sont importantes, la technique ne peut plus être utilisée telle quelle.



### ☞ Méthode de la bulle captive

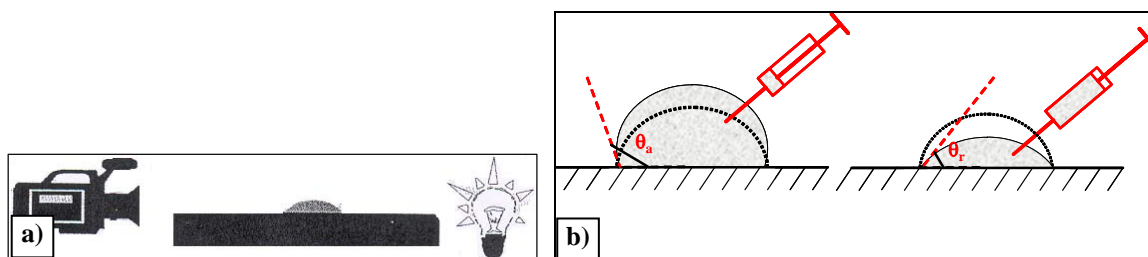
La bulle captive est une variante du système précédent. Une bulle de gaz est générée sous le solide immergé dans le liquide. L'angle formé entre la bulle de gaz et le solide est mesuré. Cette méthode permet d'éviter l'évaporation du liquide.

### ☞ Autres applications de la goniométrie

Le goniomètre peut être aussi utilisé pour réaliser des mesures **dynamiques** de l'angle de contact et caractériser l'hystérèse de mouillage.

Pour déterminer l'angle à l'avancée  $\theta_a$ , une goutte de liquide est formée sur la surface du solide, puis son volume est lentement augmenté (Figure 5b). L'angle de contact va d'abord dépasser l'angle à l'équilibre  $\theta_e$  sans que la ligne de contact ne bouge. En augmentant encore le volume de la goutte, l'angle va atteindre une valeur seuil au-dessus de laquelle la ligne de contact se déplace : c'est l'angle à l'avancée  $\theta_a$ .

En réduisant le volume de la goutte par aspiration, l'angle au retrait  $\theta_r$  peut être déterminé de façon analogue (valeur seuil avant le décrochement de la ligne).



**Figure 5 :** a) Mesures de  $\theta_e$  (angle à l'équilibre) et b) de  $\theta_a$  et  $\theta_r$  par goniométrie

### *β) Méthodes indirectes*

#### ☞ Technique de Wilhelmy

La technique de Wilhelmy mesure la force résultant de la mise en contact d'un solide avec le liquide (ou de son retrait du liquide), exactement comme pour une mesure de tension superficielle.

La mesure de la force de mouillage est réalisée à l'aide d'une balance à laquelle est accroché le solide. Elle est liée à l'angle de contact selon :

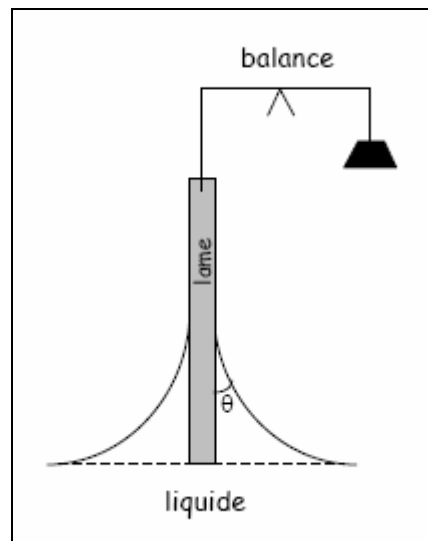
$$F_{\text{mouillage}} = \gamma_L P \cos\theta \quad \text{Equation 3.5}$$

où  $P$  est le périmètre (mouillé) du solide et  $\theta$  l'angle de contact.

Connaissant la tension superficielle du liquide, le périmètre du solide (épaisseur et largeur), les angles de contact à l'avancée et au retrait peuvent être déterminés en déplaçant le solide en avant (dans le liquide) ou en arrière (Figure 6). Il s'agit donc d'une méthode *dynamique* de mesure de l'angle.

Elle est plutôt réservée à des géométries simples (plaque, fibre) pour lesquelles le périmètre est parfaitement connu et à des matériaux non poreux pour lesquels un phénomène d'ascension capillaire ne viendra pas se superposer.

Lorsque le solide à caractériser est pulvérulent, on peut envisager l'utilisation de cette méthode sur une plaque formée par compression de la poudre ou obtenue par collage de la poudre en une mince couche sur un substrat plan.



**Figure 6 : Principe de la technique de Wilhelmy**

Pour les matériaux pulvérulents, les techniques les plus couramment employées consistent en l'**ascension capillaire** du liquide dans un lit fixe de poudre.

#### ☞ Mesure de la hauteur d'ascension capillaire à l'équilibre

Dans le cadre de la méthode *statique* [Pont, 2000], la poudre est placée dans un tube de petit diamètre (<10 mm) et très long (plusieurs mètres). Le lit est supporté par une grille ou un fritté très fin. Il est préalablement tassé puis mis en contact avec la surface du liquide. La hauteur d'ascension capillaire à l'équilibre est mesurée. Cette ascension peut demander plusieurs semaines voire plusieurs mois. Dans le cas de poudres non poreuses, la hauteur à l'équilibre  $h^\infty$  est liée à l'angle de contact à l'équilibre par la relation 3.6.

$$\cos \theta_e = h^\infty \frac{\phi d_p}{6(1 - \varepsilon_B) \gamma_L} \rho_L \varepsilon_B g \quad (\text{valable pour } \theta_e < 90^\circ) \quad [\text{Pont, 2000}] \quad \text{Equation 3.6}$$

avec  $\varepsilon_B$  le degré de vide du lit,  $d_p$  le diamètre des particules et  $\phi$  le facteur de sphéricité.

Cette méthode est plutôt réservée à des poudres non poreuses pour lesquelles on peut déterminer facilement l'aire de contact liquide-solide. Elle est envisageable pour des solides poreux à condition de caractériser au préalable le lit en utilisant un liquide parfaitement mouillant (voir méthode de Washburn, ci-dessous).

#### ☞ Mesure selon la méthode de Washburn

La méthode de Washburn (Figure 7) est aussi basée sur le phénomène d'ascension capillaire, mais c'est une méthode **dynamique**.

Un lit de particules solides est mis en contact avec le liquide et la variation de masse du lit due à la montée capillaire du liquide est enregistrée au cours du temps,  $\Delta m = f(t)$ . D'après l'équation de Washburn, le carré de la variation de masse augmente linéairement avec le temps au cours de l'ascension capillaire.

On montre que le rapport  $\frac{\Delta m^2}{t}$  dépend de la viscosité  $\mu_L$ , de la masse volumique  $\rho_L$  et de la tension superficielle  $\gamma_L$  du liquide, de l'angle de contact  $\theta$ , et d'une constante caractéristique du lit, appelée constante de cellule  $C_{cell}$  :

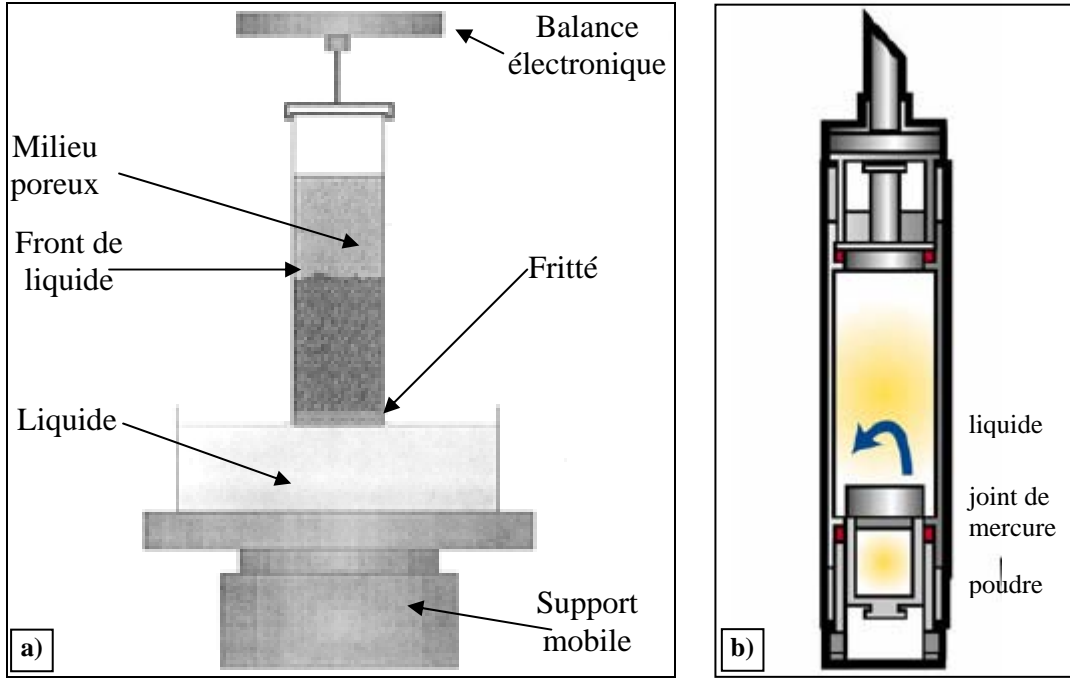
$$t = \left[ \frac{\mu_L}{C_{cell} \rho_L^2 \gamma_L \cos \theta} \right] \Delta m^2 \quad \text{Equation 3.7}$$

Toutes les autres grandeurs étant connues, l'angle de contact peut donc être déterminé à partir de la droite d'ascension capillaire  $\Delta m^2 = f(t)$ . C'est pourquoi cette technique nécessite de faire des essais de référence avec un liquide totalement mouillant (de tension superficielle et viscosité faibles, le plus souvent l'hexane ou l'heptane) de façon à déterminer la constante de cellule (qui est fonction de la géométrie de la cellule et de la mise en forme du lit).

Elle permet de travailler sur un lit de poudre ou de petits grains a priori à condition que le rapport diamètre de cellule sur diamètre de particules ne soit pas trop faible. L'équation de Washburn (3.7) repose en effet sur la modélisation du réseau poreux comme un ensemble de capillaires parallèles, dans lesquels on écrit la loi de Poiseuille en négligeant les effets de l'inertie du fluide et de la gravité.

Dans le cas d'un lit de particules poreuses la mesure ne paraît pas si triviale. En effet, la porosité interne des particules vient se superposer à la porosité du lit, si bien que la montée capillaire pourrait en être affectée et on pourrait se demander si le modèle de Washburn est

encore applicable (quel est le rayon capillaire équivalent ?). C'est donc un point important à vérifier dans la suite de l'étude.



**Figure 7 : Mesures de  $\theta$  a) par la méthode de Washburn et b) par la microcalorimétrie d'immersion (cellule à retournement)**

#### ☞ Microcalorimétrie d'immersion

La microcalorimétrie d'immersion permet également de mesurer des angles de contact triphasiques (*statiques*) à partir de la mesure des chaleurs d'immersion (et d'adsorption). Différentes mises en contact de l'échantillon solide avec le liquide sont possibles : le solide peut être initialement sous vide, en équilibre avec la vapeur du liquide ou tel quel. Le dispositif à retournement (Figure 7b) est souvent préféré car il permet de s'affranchir de toute interaction avec le milieu extérieur et limite donc les perturbations. La variation d'enthalpie par unité de surface correspondante s'écrit :

$$\Delta h_i = (\gamma_{LS} - \gamma_s) - T \left( \frac{\partial \gamma_{LS}}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_p \quad \text{Equation 3.8}$$

ou encore en combinant cette équation avec la loi de Young :

$$\Delta h_i = -\gamma_L \cos \theta_e - (\gamma_s - \gamma_{sv}) + T \left( \frac{\partial \gamma_{LS}}{\partial T} - \frac{\partial \gamma_s}{\partial T} \right)_p \quad \text{Equation 3.9}$$

Dans la pratique,  $(\gamma_s - \gamma_{sv})$  et  $\frac{\partial \gamma_{LS}}{\partial T}$  peuvent être négligés pour les systèmes dont l'angle de contact est élevé. On peut également considérer que

$\frac{\partial \gamma_s}{\partial T} = 0,07 \pm 0,02 \text{ mJ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  pour les faibles énergies de surface ( $< 50 \text{ mN/m}$ ). Ceci conduit à une relation simple entre  $\cos \theta_e$  et  $\Delta h_i$  [Spagnolo et coll, 1996] :

$$\cos \theta_e = \frac{-0,07T - \Delta h_i}{\gamma_L} \quad (\Delta h_i \text{ et } \gamma_L \text{ en mJ/m}^2) \quad \text{Equation 3.10}$$

#### ☞ Mesure de l'angle de contact apparent en lit fixe par drainage

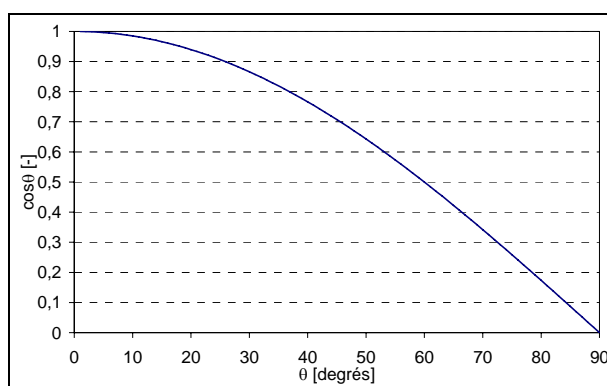
Ortiz Arroyo et coll. [2003] ont proposé une méthode de détermination de l'angle de contact en lit fixe par mesure de la rétention statique par drainage. La méthode de calcul est basée sur la résolution de l'équation de Young-Laplace appliquée au ménisque de liquide compris entre deux billes alignées verticalement. Cette approche présente l'avantage d'être mise en œuvre sur le cas réel, avec le lit de billes étudié. Mais la forme du solide, la qualité de la distribution du liquide et surtout le mode de remplissage, avec des contacts entre particules différents du modèle à sphères alignées verticalement, ont certainement un impact important sur les résultats obtenus. Cette méthode conduit à un angle de contact apparent plutôt qu'à une valeur intrinsèque caractéristique du solide.

#### b) Avantages et limitations des méthodes proposées

Les caractéristiques principales des différentes techniques sont résumées dans le Tableau 1.

Les techniques de goutte posée/bulle captive sont très fréquemment utilisées car elles sont à la fois simples de mise en œuvre, rapides et permettent d'accéder directement à la valeur de l'angle. Cependant, elles nécessitent une mise en forme du matériau à étudier lorsqu'il ne présente pas de surface plane. Pour un matériau pulvérulent, cela se traduit le plus souvent par une compression de la poudre pour former des pastilles, mais non sans contraintes. Il faut d'abord que la pastille ainsi obtenue ne se désagrège pas au contact du liquide. De plus, le pastillage peut modifier de façon importante les propriétés de surface du solide et on peut discuter de la signification de l'angle mesuré sur un matériau poreux (porosité intergrains éventuelle et porosité interne si la poudre compactée était poreuse) du fait de la pénétration du liquide dans les pores. Dans ce cas, c'est plus un angle apparent qui est mesuré et qui peut donc avoir un sens limité [Sau Man Kwok, 2001]. Ce problème se retrouve pour la méthode de Wilhelmy.

La technique de Washburn, classiquement utilisée pour les poudres, semble alors plus adaptée au cas des solides poreux, mais elle reste une technique indirecte et requiert le choix d'un liquide mouillant de référence approprié. Par exemple, si le liquide d'étude mouille mieux le lit de poudre que le liquide choisi comme référence, la valeur de  $\cos\theta$  sera supérieure à 1, et donc l'angle ne pourra pas être calculé. De plus, cette technique est très sensible à l'arrangement du lit de poudre, qui doit être reproductible pour assurer des mesures de qualité [Sau Man Kwok, 2001]. Derrière la constante de cellule se cache en effet un certain nombre de grandeurs comme le diamètre des particules et la porosité du lit. Cette reproductibilité du tassement est plus facilement assurée pour une poudre monodisperse et des particules sphériques. Enfin, la technique n'est envisageable que pour les liquides newtoniens et les angles de contact  $\leq 90^\circ$ . La Figure 8 rappelle l'évolution de  $\cos\theta$  avec  $\theta$ . Elle met en évidence les limites de la méthode de Washburn pour les angles de contact trop faibles ( $< 30^\circ$ ). En effet, dans cette zone, une erreur de 10% sur l'estimation de  $\cos\theta$  (qui est tout à fait envisageable du fait de l'incertitude sur les pentes d'ascension et sur les propriétés des liquides, sans compter l'existence d'un gradient éventuel de température dans le lit) peut conduire à une erreur de  $25^\circ$  sur  $\theta$ .



**Figure 8 :** Evolution de  $\cos\theta$  avec  $\theta$  (limite de la méthode de Washburn)

La méthode de microcalorimétrie peut se révéler également séduisante pour les poudres poreuses, mais c'est une méthode assez délicate à mettre en œuvre et à interpréter, les effets thermiques enregistrés lors de l'immersion du solide étant liés non seulement à l'affinité liquide-solide, mais aussi à l'état initial du solide (sous vide ou initialement à l'équilibre avec la vapeur de liquide), à la vaporisation partielle du liquide ou à d'autres facteurs si le solide n'est pas totalement inerte. Elle nécessite par ailleurs des mesures à différentes températures lorsque l'équation 3.10 n'est pas applicable.

Pour conclure, la détermination de l'angle de contact est loin d'être triviale, surtout lorsque le solide à étudier est poreux. Il est important de mettre en œuvre une technique de mesure se rapprochant au maximum des conditions d'utilisation du système gaz-solide-liquide pour aboutir à une mesure représentative.

	<i>Angle mesuré</i>	<i>Méthode directe ou indirecte</i>	<i>Evaporation du solvant</i>	<i>Solide poreux</i>	<i>Représentativité du solide</i>
<b><i>Goutte posée</i></b>	Equilibre Avancée Retrait	Directe	- -	-	- -
<b><i>Bulle captive</i></b>	Equilibre	Directe	+ +	-	- -
<b><i>Wilhelmy</i></b>	Avancée Retrait	Indirecte	+	-	- -
<b><i>Ascension capillaire à l'équilibre</i></b>	Equilibre	Indirecte	-	-	-
<b><i>Washburn</i></b>	Avancée	Indirecte	-	+ +	-
<b><i>Calorimétrie d'immersion</i></b>	Equilibre	Indirecte	+ +	+ +	+

**Tableau 1 :** Avantages et inconvénients des méthodes de mesure de l'angle de contact

### 1.3. Energie de surface d'un solide

Généralement, pour une modélisation des phénomènes interfaciaux, on préfère faire intervenir les énergies de surface plutôt que l'angle de contact. La formule de Young relie l'angle de contact  $\theta$  aux trois tensions interfaciales  $\gamma_L$ ,  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_{SV}$ . En pratique, seuls  $\theta$  et  $\gamma_L$  sont mesurables. Il est donc nécessaire d'avoir une relation supplémentaire pour estimer  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_{SV}$  (ou  $\gamma_S$ ). Elle est donnée par un modèle d'énergie de surface du solide. Celui-ci traduit différents types d'interactions entre le solide et le liquide :

- Des interactions dues aux forces de London, appelée aussi forces dispersives. Elles ont toujours lieu quelles que soient les molécules en présence.
- Des interactions dues à tous les autres types de forces (polaires, acide/base, liaisons hydrogène, ...). L'établissement de ces interactions dépend évidemment des partenaires en présence.

En conséquence, l'énergie de surface du solide est généralement donnée comme la somme de deux ou trois composantes selon les modèles proposés.

Le **modèle de Neumann** [Neumann et coll., 1974] (équation 3.11) ne distingue pas les différentes composantes de l'énergie de surface du solide et n'est applicable qu'aux systèmes peu polaires. L'équation liant  $\gamma_{SV}$  à  $\theta$  s'écrit :

$$\cos \theta = \frac{(0,015\gamma_{SV} - 2)\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_L} + \gamma_L}{\gamma_L(0,015\sqrt{\gamma_{SV}\gamma_L} - 1)} \quad \text{Equation 3.11}$$

Le **modèle de Owens et Wendt** [1969] considère que l'énergie de surface du solide (et du liquide) est la somme de deux composantes, une dispersive  $\gamma_S^d$  et une non-dispersive (polaire)  $\gamma_S^p$  :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{Equation 3.12}$$

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) + \pi_e = 2\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p \gamma_L^p} \quad \text{Equation 3.13}$$

Pour obtenir l'énergie de surface à partir de ce modèle, on a besoin de deux liquides différents dont un a une composante polaire nulle. L'approximation faite ici est que la composante non-dispersive est la moyenne géométrique de  $\gamma_S^p$  et de  $\gamma_L^p$ .

Ce modèle est classiquement utilisé pour le calcul de l'énergie de surface, sauf dans des cas très particuliers (il ne permet pas de rendre compte du comportement des polymères polaires en milieu aqueux).

Le **modèle de Good et Van Oss** [Good et Van Oss, 1992] ajoute un degré de complexité en séparant également les composantes polaires et dispersives de l'énergie de surface du solide et du liquide, mais il décrit la partie polaire à l'aide du modèle acide-base de Lewis. La fraction polaire est elle-même décomposée en une composante accepteur d'électrons  $\gamma^+$  (acide de Lewis) et une composante donneur d'électrons  $\gamma^-$  (base de Lewis) :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad \text{Equation 3.14}$$

Trois liquides différents, dont les composantes dispersives, acides et basiques sont connues, sont alors nécessaires pour remonter à l'énergie de surface, deux d'entre eux devant avoir des composantes acide et basique  $>0$ . Le Tableau 2 ci-dessous donne les valeurs des différentes composantes de la tension superficielle des liquides utilisés classiquement pour la mesure de l'énergie de surface  $\gamma_s$ .



La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact s'écrit:

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) + \pi_e = 2(\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_S^- \gamma_L^+}) \quad \text{Equation 3.15}$$

	$\gamma_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^d$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^p$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^+$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$\gamma_L^-$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
<i>Eau</i>	72,8	21,8	51	25,5	25,5
<i>Glycérol</i>	64,0	34,0	30,0	3,92	57,4
<i>Formamide</i>	58,0	39,0	19,0	2,28	39,6
<i>Ethylène Glycol</i>	48,0	29,0	19,0	1,92	47,0
<i>Diiodométhane</i>	50,8	50,8	~0	~0	0
<i><math>\alpha</math>-bromonaphtalène</i>	44,4	44,4	~0	~0	~0

**Tableau 2 : Les différentes composantes de la tension superficielle des liquides de référence**

L'utilisation de l'équation d'état n'apparaît pas appropriée à notre problème (interactions liquide-solide polaires pour le système eau-alumine par exemple). Par ailleurs, le modèle de Good et Van Oss est critiqué par certains auteurs [Kwok et coll., 1994] qui trouvent pour certains systèmes  $\sqrt{\gamma_S^+} < 0$ . Nous avons donc utilisé le modèle de Owens et Wendt pour déterminer l'énergie de surface des solides. On doit donc déterminer leurs angles de contact avec deux liquides différents, dont l'un est apolaire. Les alcanes étant généralement choisis comme références de la technique de Washburn, c'est le diiodométhane qui a été ici retenu comme liquide apolaire, et l'eau comme liquide polaire.

## 2. Caractérisation de l'affinité liquide-solide des systèmes étudiés

L'affinité liquide-solide est un des paramètres clés de cette étude. Elle est caractérisée par l'angle de contact, et est mesurée par trois techniques retenues d'après l'étude bibliographique : la méthode de Washburn, la goniométrie (bulle captive et goutte posée) et la microcalorimétrie d'immersion. La comparaison des résultats obtenus par ces différentes méthodes est présentée par la suite et concrétise les problèmes que pose la mesure de cette grandeur.

Mesurer l'angle de contact par goniométrie, méthode simple et directe, est très séduisant. Mais les travaux présentés précédemment ont montré que l'interprétation des résultats était délicate pour des solides poreux. La méthode de Washburn permettant a priori

de découpler la mesure de la mouillabilité de l'effet de la porosité du solide (l'effet de la porosité du lit - externe et interne - devant être entièrement contenu dans la constante de cellule étalonnée avec le liquide mouillant), c'est celle-ci que nous avons mise en œuvre en premier.

## 2.1. Méthode de Washburn

L'appareil utilisé pour la mesure de l'angle de contact par la méthode de Washburn est une balance 3S GBX instrument.

Une étude menée à la Plate Forme Génie des Procédés du LGC en 2005 (Stage IUT encadré par Martine Auriol), en collaboration avec le LGPSD (Albi), a permis de confirmer que la porosité interne des particules avait a priori peu d'influence sur la valeur de l'angle de contact mesurée. Ces travaux ont été menés sur différentes silices commerciales, de même nature mais de porosités différentes, avec l'octane comme liquide de référence (Tableau 3).

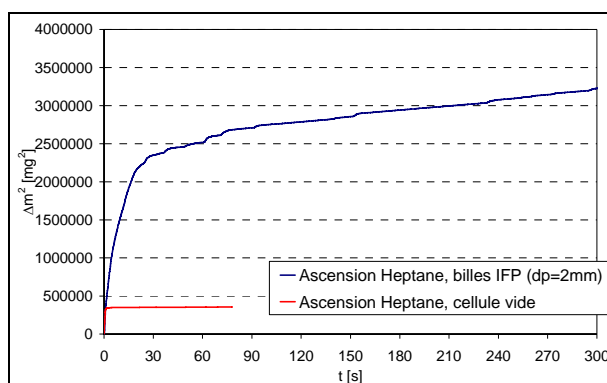
C'est donc bien la mouillabilité du matériau dense que l'on caractérise par la méthode de Washburn.

<i><b>Gel de Silice</b></i>	<i><b>Surface Spécifique [ m<sup>2</sup> / g ]</b></i>	<i><b><math>\theta</math> (°) eau distillée</b></i>
<i><b>Sigma-Aldrich Grade 12</b></i>	785	43
<i><b>Sigma-Aldrich Grade 62</b></i>	325	42
<i><b>DAVISIL Grade 663 XWP</b></i>	81	51
<i><b>Merck Grade 60H</b></i>	438	44

**Tableau 3 : Influence de la porosité interne sur l'angle de contact mesuré par la technique de Washburn**

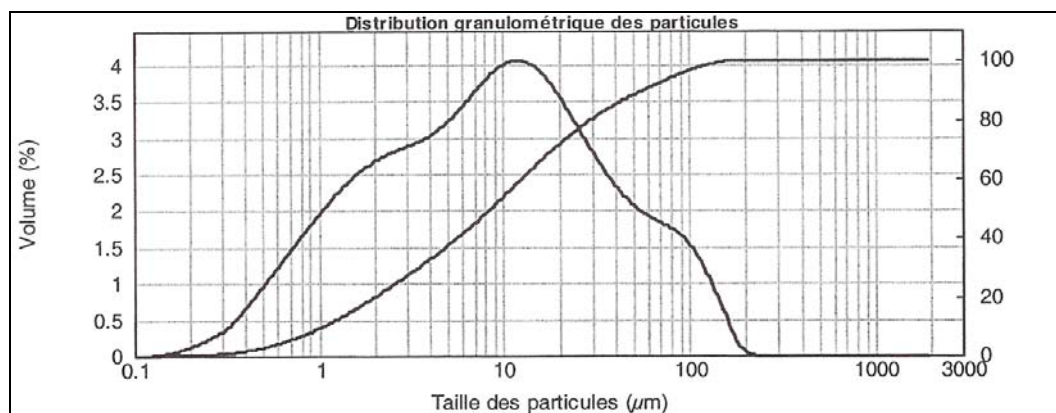
Les premiers essais ont été réalisés sur les plus petites billes d'alumine (2mm de diamètre) en utilisant une cellule de mesure de 25mm de diamètre. La courbe d'ascension capillaire dans le lit ainsi formé fait alors apparaître distinctement deux pentes très différentes (Figure 9) : l'effet du fritté ne suffit pas à expliquer l'existence de ces deux pentes qui vient sûrement d'un problème d'hétérogénéité de porosité du lit. Après la rupture de pente, l'ascension capillaire dans le lit est lente, si bien qu'au bout d'une heure le gain en masse de la première montée n'est toujours pas négligeable.

L'équation de Washburn n'étant pas vérifiée sur l'ensemble de l'ascension dans le lit, et les deux portions de courbe étant d'amplitude comparable au bout d'une heure, il est donc délicat d'utiliser l'une ou l'autre des pentes pour calculer l'angle de contact.



**Figure 9 :** Courbes d'ascension capillaire de l'heptane sur le fritté et sur un lit de billes IFP.

Pour la suite des mesures, les billes ont donc été broyées (broyeur à couteaux pour les billes d'alumine, broyage cryogénique pour les billes de polypropylène) et tamisées pour recueillir la fraction <250 $\mu$ m. La répartition granulométrique correspondante, présentée Figure 10 pour l'alumine CALDIC, montre que le rapport taille de cellule / taille moyenne de poudre est ici élevé (>500 avec la cellule de 10mm de diamètre).



**Figure 10 :** Distribution granulométrique des poudres <250  $\mu$ m (alumine CALDIC)

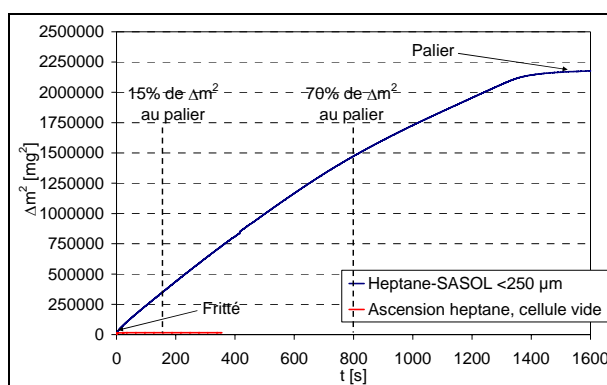
Le tassement du lit de poudre est assuré par un système automatique (combiné d'analyse de poudre Hosokawa) permettant de reproduire pour une poudre donnée une porosité de lit à 3% près. La masse chargée est constante pour travailler toujours sur la même hauteur de lit.

Avec la poudre, on retrouve une courbe d'ascension capillaire « classique », sans rupture de pente dans le lit, correspondant à ce que décrit l'équation de Washburn.

La Figure 11 présente le mode de calcul de la pente de la courbe d'ascension capillaire  $\Delta m^2 = f(t)$  correspondante. Ici la toute première partie de la courbe non linéaire correspond en grande partie à la traversée du fritté (filtre papier) et est bien d'amplitude négligeable par rapport au gain final en masse dans le lit. On supprime un peu plus que cette portion liée au fritté, de façon à ne traiter les points qu'une fois le régime d'ascension capillaire établi (régime visqueux).

La pente de la courbe change aussi à la fin de l'ascension, lorsque le front de liquide atteint le sommet du lit, et n'est donc pas non plus exploitée. De plus, des phénomènes tels que l'évaporation du liquide, des gradients de température dans le lit peuvent perturber l'ascension, si bien que c'est plutôt le début de la courbe qui est utilisé.

La pente n'est donc ici calculée que sur les points de la courbe  $\Delta m^2 = f(t)$  compris entre 15 et 70 % de  $\Delta m^2$  au palier, en s'assurant que le coefficient de régression est supérieur à 0,99.



**Figure 11 :** Courbe d'ascension capillaire sur le lit de poudre : calcul de la pente

Différents liquides de référence, de tensions superficielles basses afin d'être plus favorables énergétiquement au mouillage et de volatilités assez faibles, ont été testés (heptane, octane, eau+tensioactif). Lors de nos tests, l'heptane est apparu comme le liquide le plus mouillant pour la majorité des solides étudiés et a donc été choisi comme référence.

Le Tableau 4 regroupe l'ensemble des résultats obtenus par cette technique ( $T=22-25^\circ\text{C}$ ). Chaque valeur correspond à la moyenne de 3 essais donnant une pente d'ascension capillaire reproductible à 10%. Pour chaque essai, la valeur de la tension superficielle du liquide est mesurée pour s'assurer de sa pureté.

	<i>Verre</i> ( $d_p=146\ \mu\text{m}$ )	<i>Polypropylène</i>	<i>Alumine IFP</i>	<i>Alumine SASOL</i>	<i>Alumine CALDIC</i>
<i>Heptane</i>	----- Liquide de référence -----				
<i>Gasoil</i>	X	X	0°	X	X
<i>Eau</i>	50°	89°	86°	74°	65°
<i>Ethanol</i>	X	53°	72°	X	39°
<i>Eau/Ethanol</i> <i>50/50 en volume</i>	X	X	X	X	51°
<i>Diiodométhane</i>	X	X	62°	61°	64°

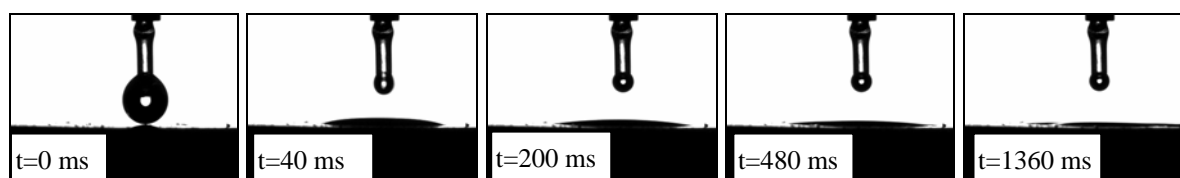
**Tableau 4 :** Valeurs des angles de contact des différents systèmes liquide-solide mesurées par la méthode de Washburn

## 2.2. Goniométrie

Cette méthode a été employée pour conforter les valeurs obtenues précédemment sur les solides non poreux (verre, polypropylène) et quantifier l'effet de la porosité interne sur l'angle de contact apparent. Deux types de mesures ont été réalisés : la goutte posée et la bulle captive. Elles ont été mises en œuvre sur le Digidrop GBX.

### a) Goutte posée

Les poudres d'alumine broyées ont été pastillées par application d'une force de compression de 40 kN pendant 2 minutes (nous avons vérifié que l'angle de contact moyen mesuré dépendait alors peu de la pastille utilisée). Les pastilles étant poreuses, elles sont placées sur un papier humide pour saturer les pores en solvant et limiter la pénétration du liquide après le dépôt de la goutte. Malgré cette précaution, le liquide de la goutte finit par pénétrer dans les pores en à peine quelques secondes (Figure 12), sans doute du fait de l'évaporation en surface autour de la goutte. La validité de la mesure d'un angle à l'équilibre dans ces conditions est donc douteuse. Les angles de contact mesurés par cette méthode à des temps courts (<500ms) sont très faibles, proches de 0° pour l'heptane et autour de 20° pour l'eau, et il est donc difficile de dégager des tendances. On peut enfin se poser la question de la reproductibilité de la saturation du solide par la technique utilisée. Pour mesurer l'angle de contact sur les pastilles, nous nous sommes donc orientés vers le système de bulle captive, permettant d'assurer une bonne saturation du solide poreux.

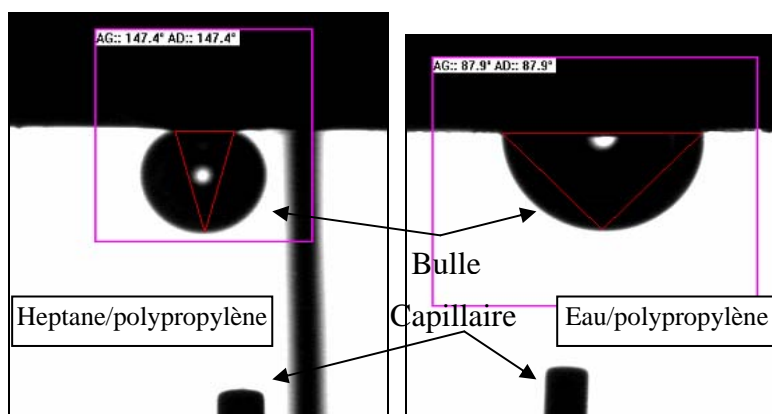


**Figure 12 : Goutte pénétrant dans une pastille d'alumine (poreuse) saturée en liquide**

Pour le polypropylène et le verre non poreux, les mesures de goutte posée ont été réalisées sur des plaques du même matériau que les billes : les valeurs correspondantes apparaissent en italique dans le Tableau 5.

#### b) Bulle captive

Les mesures de bulle captive sont réalisées sur les mêmes comprimés (ou plaques) que la goutte posée. La bulle de gaz est déposée sur la surface solide et l'angle de contact est mesuré de manière géométrique,  $\theta_c = 180 - \theta_{\text{mes}}$ , comme il est montré Figure 13 pour le cas du polypropylène.



**Figure 13 : Exemple de mesure de  $\theta_c$  par la méthode de la bulle captive**

Les angles de contact sont mesurés à  $\pm 2^\circ$  et les valeurs moyennes sont reportées dans Tableau 5.

Cette technique présente un certain nombre de difficultés : la pastille doit être maintenue parfaitement plane au risque de voir la bulle de gaz rouler à la surface du solide, notamment pour les liquides très mouillants. Dans l'eau, la pastille a tendance à se déliter si le compactage n'est pas très bon. Par contre, cette technique se rapproche relativement bien des conditions rencontrées dans un lit fixe prémouillé, les pores étant saturés de liquide.

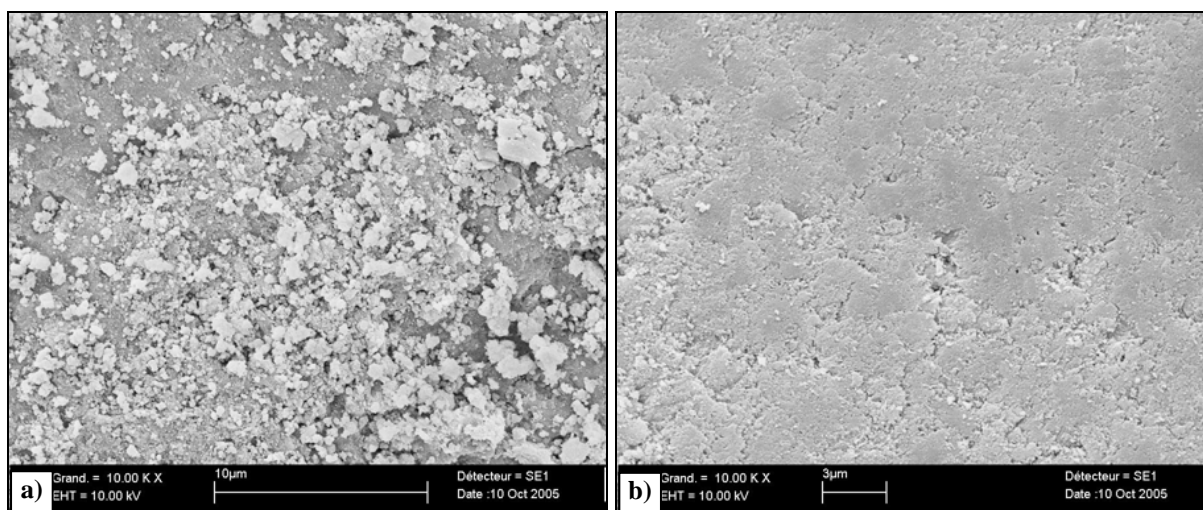
Il est donc intéressant de comparer la structure des billes et des comprimés afin d'étudier la possibilité d'étendre les résultats obtenus sur les pastilles au cas des billes pour lesquelles aucune mesure directe n'est possible.

	<i>Verre</i>	<i>Polypropylène</i>	<i>Alumine IFP</i>	<i>Alumine SASOL</i>	<i>Alumine CALDIC</i>	<i>Naphtol</i>
<i>Heptane</i>	(0°)	33° (29°)	25°	28°	24°	27°
<i>Gasoil</i>	X	X	35°	X	X	X
<i>Eau</i>	50° (55°)	94° (93°)	46°	38°	38°	X
<i>Ethanol</i>	X	39° (32°)	31°	X	30°	X
<i>CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub></i>	X	63° (57°)	X	X	X	X

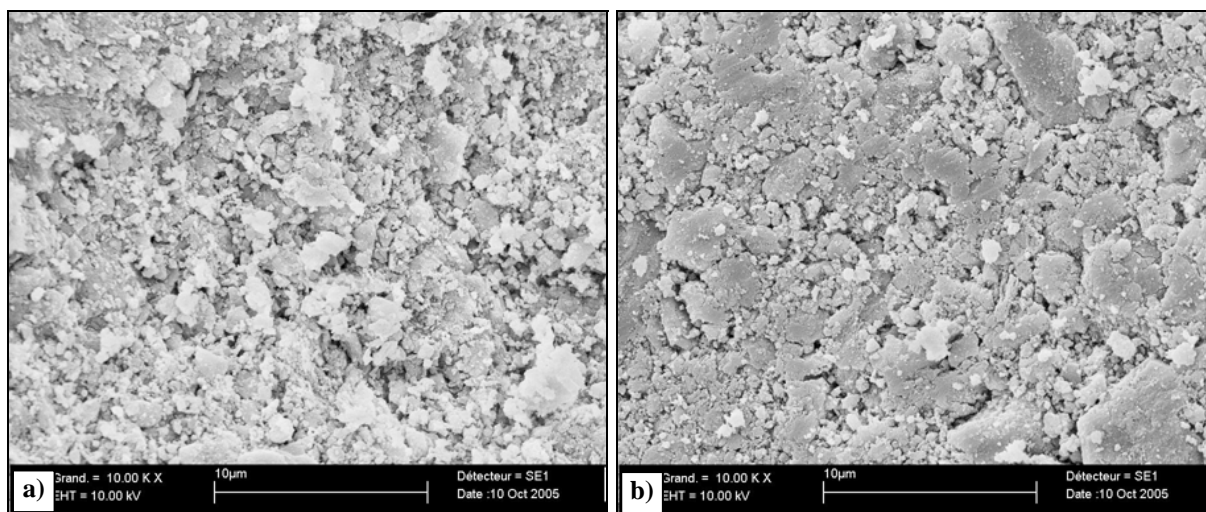
**Tableau 5 :** Valeurs des angles de contact des différents systèmes liquide-solide mesurées par les méthodes de la bulle captive et de la goutte posée (valeurs en italique)

c) Comparaison de la structure des billes et des pastilles

Les photos de la surface des billes et des pastilles prises au Microscope Electronique à Balayage (Figure 14 et Figure 15) montrent, comme attendu, que la surface des pastilles est plus lisse que celle des billes ; c'est surtout flagrant pour le cas de l'alumine SASOL.

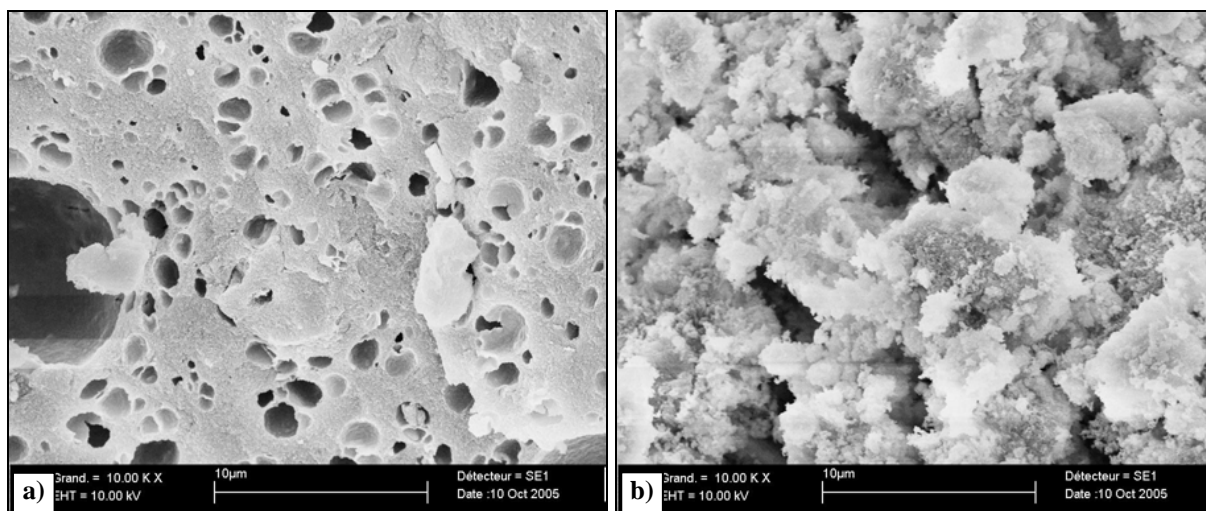


**Figure 14 :** Comparaison de l'état de surface a) des billes et b) des pastilles SASOL (photos MEB)



**Figure 15 :** Comparaison de l'état de surface a) des billes et b) des pastilles CALDIC (photos MEB)

Du point de vue de la structure interne, c'est encore pour l'alumine SASOL que les différences sont les plus nettes entre comprimés et billes, ces dernières présentant une structure particulière « en gruyère » que détruit le compactage (Figure 16).



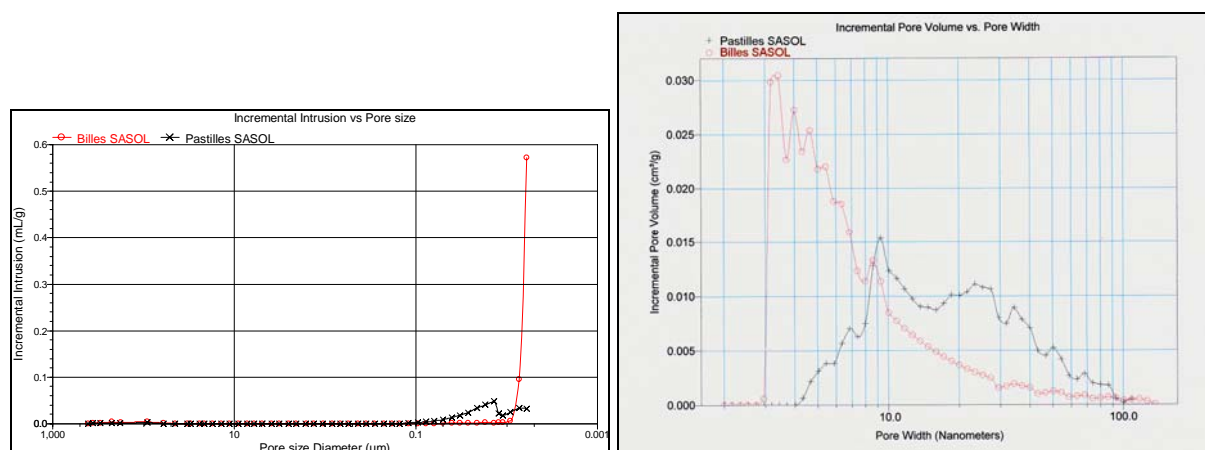
**Figure 16 :** Comparaison d'une coupe a) des billes et b) des pastilles SASOL (photos MEB)

Les billes utilisées pour cette étude présentent des surfaces spécifiques faibles (80-300 m<sup>2</sup>/g) et comportent donc certainement très peu de microporosité (c'est-à-dire des pores <2nm). De plus, les étapes de broyage et compactage ont peu de chance d'affecter la microporosité. Nous avons donc plutôt comparé la distribution de taille de pores des billes et des pastilles dans le domaine macro et mésoporeux par porosimétrie à mercure et BET (Figure 17). Les pastilles, tout comme les billes, ne présentent quasiment pas de macroporosité. La compression réalisée a permis d'assurer une bonne « soudure » entre les grains de poudre (Figure 17a). Pour les billes SASOL, les « cavités » mises en évidence au



MEB et dont la taille caractéristique est de l'ordre de quelques microns ne sont pas visibles sur l'analyse du porosimètre à mercure. Plutôt que des pores interconnectés, il s'agit certainement de porosités fermées, qui ne communiquent pas avec l'extérieur du grain et qui n'ont donc aucune influence sur la mouillabilité de la surface. Leur destruction par compactage ne change donc en rien le comportement du matériau poreux.

Dans le domaine mésoporeux, les pastilles apparaissent plus denses (Figure 17b), leur volume poreux évalué au BET étant de  $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$  contre  $0,51 \text{ cm}^3/\text{g}$  pour les billes.



**Figure 17 : Distribution de pores des billes et pastilles SASOL mesurée par :  
a) porosimétrie à mercure ; b) BET)**

Si l'on exclut toute hétérogénéité chimique en surface des billes, on peut penser que l'on retrouverait pour les billes d'alumine des angles de contact apparents avec les différents liquides étudiés encore un peu plus faibles que ceux des pastilles, du fait d'une porosité et surtout d'une rugosité plus importantes.

### 2.3. Calorimétrie d'immersion

La calorimétrie d'immersion est un très bon complément des mesures de Washburn puisqu'elle permet d'accéder à la mouillabilité du matériau dense sans utiliser de liquide de référence. Le Tableau 6 présente les enthalpies d'immersion mesurées par un calorimètre Calvet C80 en utilisant la cellule à retournement pour limiter les interactions avec le milieu extérieur (mesures effectuées au LGPSD Albi).

$\Delta h_i$ en $\text{mJ/m}^2$		<i>Alumine SASOL</i> (billes)	<i>Alumine IFP</i> (billes)	<i>Alumine IFP</i> (poudre < 250 $\mu\text{m}$ )
<i>Eau</i>	T=25°C	- 611,7	- 96,51	X
	T=50°C	- 700,5	- 104,3	X
<i>Heptane</i>	T=25°C	- 74,52	- 34,38	- 29,63
	T=50°C	- 74,92	- 23,56	- 18,61

**Tableau 6 : Valeurs des chaleurs d'immersion ( $\Delta h_i$ ) à différentes températures**

Malheureusement l'application de l'équation 3.10, ou de l'équation 3.9 aux deux températures de mesure en supposant  $\gamma_s \approx \gamma_{sv}$  (hypothèse a priori au moins justifiée pour l'eau,  $\gamma_L > \gamma_s$ ), n'a pas conduit à des valeurs physiques de l'angle de contact. La chaleur mesurée ici ne correspond donc pas seulement au mouillage, mais aussi à d'autres phénomènes physiques (en particulier l'adsorption du solvant sur le solide n'est finalement peut être pas négligeable).

Cependant, le Tableau 6 fait apparaître des valeurs de chaleur d'immersion très similaires pour les billes IFP et la poudre <250 $\mu\text{m}$  obtenue en les broyant et employée dans les mesures d'ascension capillaire, ce qui semble montrer que les deux ont bien la même mouillabilité intrinsèque (pas d'effet du broyage et du tamisage).

L'expression simplifiée 3.10 permet également de tirer des tendances qualitatives :

- Un  $\Delta h_i$  endothermique ( $\Delta h_i > 0$ ) conduit à  $\cos\theta < 0$  et caractérise donc un solide non mouillable. Avec des  $\Delta h_i < 0$  pour l'eau, les aluminés sur lesquelles nous travaillons sont hydrophiles, comme l'ont déjà montrées les mesures précédentes.
- Pour un phénomène exothermique ( $\Delta h_i < 0$ ), lorsque  $|\Delta h_i|$  augmente,  $\cos\theta$  augmente. Donc plus  $|\Delta h_i|$  est fort et plus le solide sera mouillable ( $\theta \rightarrow 0^\circ$ ). D'après le Tableau 6, dans le cas de l'eau,  $|\Delta h_i|$  est 6 à 7 fois plus élevée pour les billes SASOL que les billes IFP. On peut donc légitimement en conclure que les billes SASOL présentent une affinité plus forte pour l'eau que les billes IFP. On retrouve donc bien la tendance observée par les techniques de la bulle captive ou de Washburn.

Pour l'heptane, la comparaison est plus délicate, l'écart observé entre les  $|\Delta h_i|$  étant plus faible et le phénomène d'adsorption de l'heptane sur le solide ( $\gamma_L < \gamma_s$ ) contribuant sûrement aux valeurs de  $\Delta h_i$  mesurées.

## 2.4. Comparaison des résultats

Dans la première étape les différentes techniques ont été confrontées sur des solides non poreux et relativement bien connus : le verre et le polypropylène. Les angles de contact du système eau-verre obtenus avec les trois techniques sont tout à fait comparables (autour de  $50^\circ$ ) et conformes aux valeurs usuelles de la littérature [entre  $20^\circ$  et  $50^\circ$ , d'après la fiche d'application Krüss AN 206 et Sklodowska, 1999]. Le polypropylène présente une affinité moins forte pour l'eau que toutes les alumines étudiées. Cette tendance est confortée par les résultats de la littérature qui s'accordent sur le fait que les polymères sont généralement hydrophobes [Van Oss, 1996] et les alumines (non traitées) plutôt hydrophiles. Pour le système eau-polypropylène, la littérature<sup>(1)</sup> rapporte un angle de contact compris entre  $95^\circ$  et  $105^\circ$ , en accord avec les valeurs obtenues ici. Enfin le système diiodométhane-polypropylène est également référencé avec  $\theta=61^\circ$ <sup>(2)</sup>.

Même si les tendances restent à peu près identiques, les angles obtenus par la technique de la bulle captive sont plus faibles que ceux mesurés par la méthode de Washburn. Les valeurs d'angles de contact mesurées par la technique de la bulle captive dépendent de la porosité des pastilles, qui est différente de celle des billes : c'est en effet un composite liquide-solide que l'on caractérise, conduisant donc à des angles de contact apparents plus faibles que ceux du matériau dense en accord avec la relation de Cassie-Baxter. En appliquant cette relation au cas des pastilles SASOL, on trouverait ainsi un angle apparent de  $44^\circ$  avec l'eau en utilisant la valeur obtenue par la technique de Washburn pour caractériser le solide dense ; cette valeur est bien du même ordre de grandeur que celle mesurée par la technique de la bulle captive ( $38^\circ$ ). Rappelons cependant que la méthode de Washburn donne accès à un angle dynamique tandis que la bulle captive correspond à une mesure à l'équilibre. Il serait donc illusoire de penser pouvoir réconcilier les 2 techniques par cette approche simplifiée.

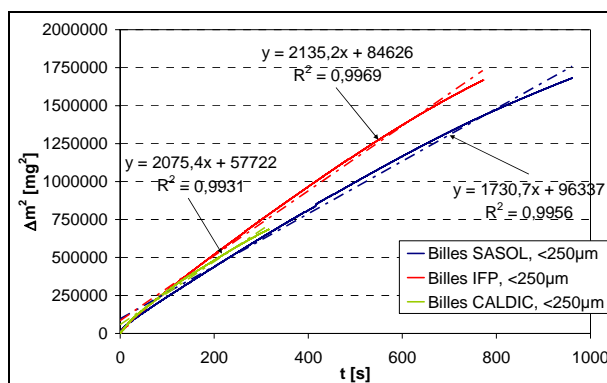
L'heptane a été utilisé comme liquide de référence pour la technique de Washburn. Il est malgré tout possible de comparer l'affinité de l'heptane pour les différents solides en travaillant directement sur les pentes des courbes d'ascension capillaire (Figure 18). Les billes IFP et CALDIC, de pentes les plus élevées, présentent une affinité plus forte pour l'heptane

---

<sup>(1)</sup> <http://web.mit.edu/agrawala/www/NIRT/ca.html>

<sup>(2)</sup> Dataphysics Instruments GmbH, note d'application 4

que les billes SASOL. Cette tendance est confirmée par les résultats obtenus par la méthode de la bulle captive.



**Figure 18 :** Comparaison de l'affinité des différentes aluminas pour l'heptane

Quelle que soit l'alumine utilisée, l'heptane présente l'affinité la plus forte suivi par l'éthanol et enfin par l'eau. Le gasoil à 20°C présente un angle de contact relativement proche de celui de l'heptane. Or, étant entendu que la mouillabilité diminue quand la tension superficielle augmente, on pourrait s'attendre à des écarts plus importants. Mais le gasoil est un mélange de différents composés (alcane, aromatiques...) ayant tous des affinités différentes pour l'alumine. Prévoir le comportement d'un mélange aussi complexe est donc très difficile.

Les mesures réalisées par Washburn caractérisant le solide dense, elles permettent de remonter à l'énergie de surface des aluminas à partir du modèle de Owens et Wendt, même si l'utilisation de l'heptane comme liquide parfaitement mouillant peut être discutée au regard des mesures obtenues avec la bulle captive.

Pour le polypropylène, ce sont les mesures par la technique de la bulle captive qui ont été utilisées, car elles permettent de s'affranchir de ce problème de référence.

	<i>Alumine SASOL</i>	<i>Alumine IFP</i>	<i>Alumine CALDIC</i>	<i>Polypropylène</i>
$\gamma_s$ [mN/m] <i>mesuré</i>	37,3	31,5	41,5	28,6
$\gamma_s$ [mN/m] <i>littérature</i>	Pas de valeurs référencées pour la gamma-alumine $\gamma_{\alpha\text{-alumine}}=54$ mN/m [Chibowski, 2001]			25,7 [Van Oss, 1996]

**Tableau 7 :** Energies de surface du polypropylène et des différentes aluminas étudiées

## Conclusions

La mesure de l'angle de contact, grandeur caractérisant l'affinité liquide-solide, se révèle complexe sur un solide poreux et demande de nombreuses précautions.

La méthode de Washburn permet de mesurer un angle de contact caractéristique du matériau. Par contre, la technique de la bulle captive, utilisée sur des pastilles poreuses immergées, donne plutôt accès à un angle de contact apparent caractéristique du composite solide-liquide. En comparant les résultats obtenus par ces deux méthodes, nous avons montré que la porosité jouait un rôle important sur l'affinité liquide-solide apparente en favorisant l'étalement du film liquide sur le substrat solide.

Ces mesures d'angles de contact ont permis de remonter jusqu'à l'énergie de surface des alumines et du polypropylène et d'obtenir des valeurs conformes à la littérature, même si en pratique elles peuvent dépendre de la technique appliquée. Cette grandeur pourra être intégrée à un modèle de prédiction du taux de mouillage.



# CHAPITRE IV :

## ETUDE PHENOMENOLOGIQUE :

### LIEN ENTRE MOUILLABILITE

### ET TAUX DE MOUILLAGE

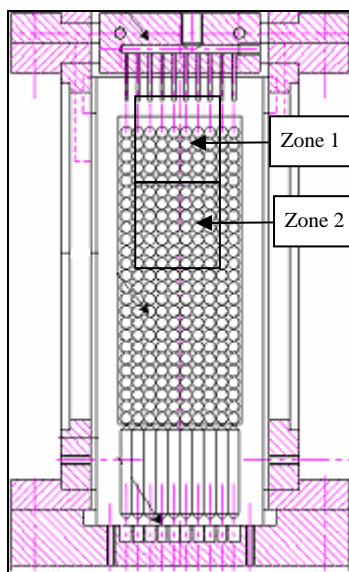
Les conditions hydrodynamiques particulières qui règnent dans les réacteurs à lit fixe en régime ruisselant peuvent entraîner un mouillage partiel des grains de catalyseur. Afin de comprendre et visualiser ce phénomène de mouillage partiel à l'échelle locale, l'écoulement liquide a été étudié au niveau de quelques grains de catalyseur. En effet, peu d'études phénoménologiques détaillées ont été consacrées au mouillage (chapitre I). Ces études phénoménologiques sont rarement quantitatives, font intervenir des géométries simples (en général plan incliné), éloignées du lit fixe et/ou ne prennent pas en compte l'influence de l'affinité liquide-solide (traduite ici par l'angle de contact triphasique,  $\theta$ ) sur la qualité du mouillage.

Afin de mettre en évidence les différents mécanismes mis en jeu dans le phénomène de mouillage et d'en identifier les paramètres clés, une maquette bidimensionnelle (décrite chapitre II), constituée d'une monocouche de billes sur laquelle ruisselle le liquide, a été conçue. Ce dispositif permet un contrôle de l'hydrodynamique, grâce à une distribution du liquide homogène. Le taux de mouillage et la vitesse du film sont déterminés pour diverses conditions opératoires par analyse d'images et traitement PIV. L'objectif est de comprendre et quantifier la répartition du film liquide sur la structure granulaire et d'évaluer les couplages potentiels entre l'hydrodynamique locale (vitesse du film) et le taux de mouillage.

## 1. Mesure du taux de mouillage d'une monocouche de billes (lit pseudo 2D)

### 1.1. Protocole de traitement d'images

La maquette et la technique de mesure sont décrites dans le chapitre II. On rappelle Figure 1 le schéma simplifié du lit bidimensionnel. Les billes utilisées ici sont soit des billes de polypropylène soit des billes d'alumine CALDIC de diamètre 6mm.

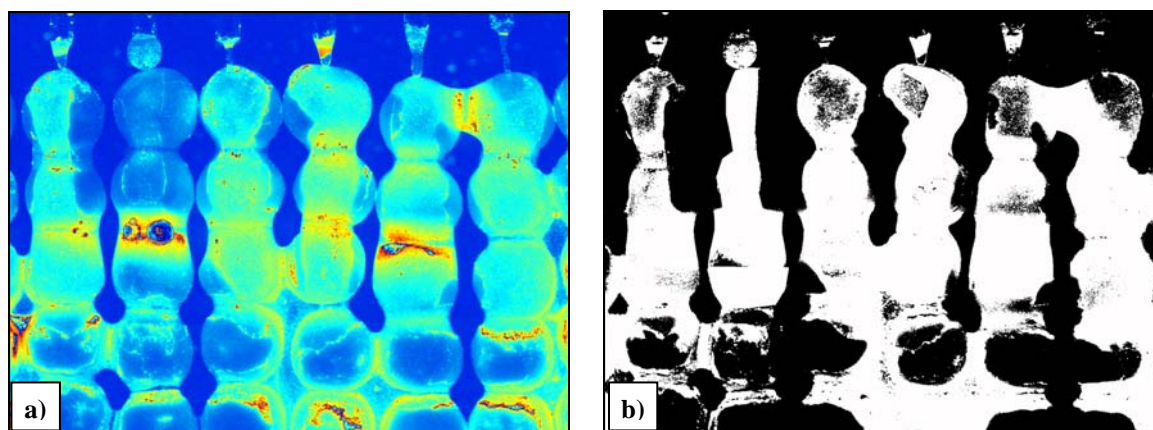


**Figure 1 : Schéma simplifié de la maquette 2D**

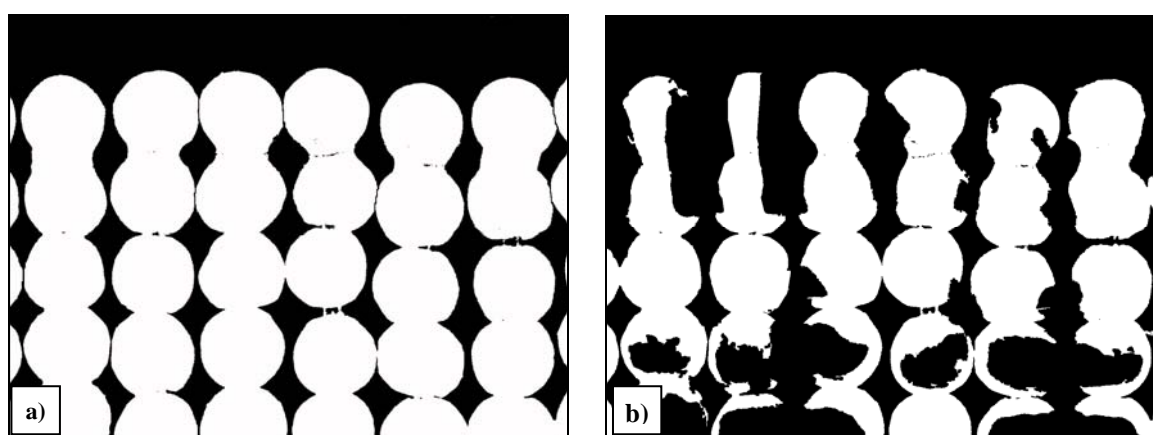
Différents traitements, effectués sur Matlab, ont été appliqués aux images brutes d'écoulement obtenues sur la monocouche de billes (Figure 2a : Eau-Alumine) pour calculer le taux de mouillage, défini comme le rapport entre surface solide mouillée et surface solide totale (pour un grain ou la totalité de la couche). La première étape a consisté à exploiter les données brutes à partir d'opérations classiques de traitement d'images :

- binarisation (Figure 2b) pour déterminer la fraction liquide représentée en blanc,
- multiplication par l'image de fond binarisée (image sans écoulement représentant la fraction solide, Figure 3a) pour ne retenir que la fraction de liquide sur les billes,
- opération morphologique (fermeture) afin de rendre continues les zones mouillées (Figure 3b). Cette opération morphologique est essentielle pour bien compter comme mouillées des zones apparaissant « discontinues » (détection des particules de rhodamine contenues dans le liquide).





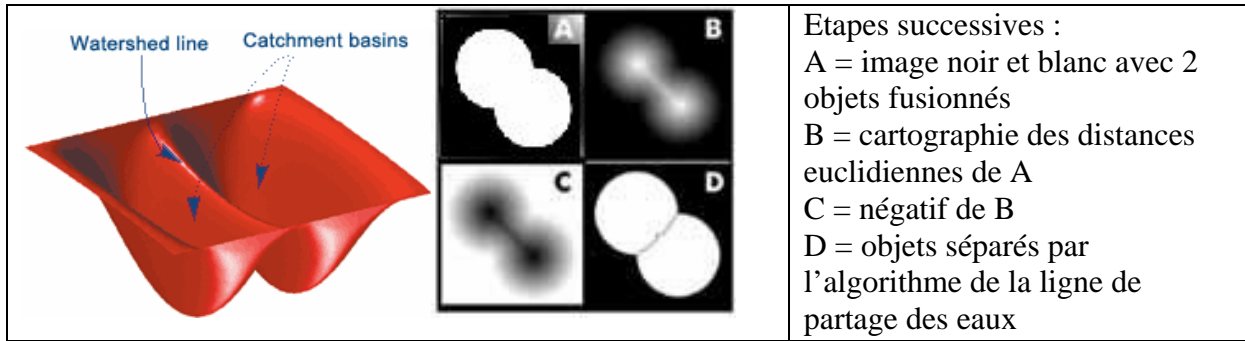
**Figure 2 :** a) Image brute de l'écoulement et b) image binarisée de l'écoulement



**Figure 3 :** Images binarisées du fond a) et de l'écoulement après traitement morphologique b)

La seconde étape du traitement a permis de tenir compte de la sphéricité des particules. La surface réelle des demi-sphères accessible à la prise de vue est reconstruite (Figure 5) à partir de la surface projetée sur l'image en pondérant cette dernière par des couronnes successives de poids  $\alpha_{k(i,j)}$  croissant du centre vers l'extérieur de la bille,  $\alpha_{k(i,j)}$  correspondant au rapport entre l'aire réelle de la couronne et son aire projetée. L'image 3D du lit sec (accessible à la caméra) est ainsi complètement reconstruite.

Un compromis doit être trouvé pour déterminer le nombre de couronnes : pas trop faible pour éviter une trop grande imprécision, ni trop élevé pour ne pas avoir un nombre trop important de demi pixels qui conduirait également à une erreur de calcul. Cette méthode de reconstruction, qui doit être effectuée sphère à sphère, a été validée en retrouvant l'aire d'une demi-sphère à partir d'un disque de diamètre connu. Avec 30 couronnes l'écart entre l'aire reconstruite et l'aire réelle est de 2 %.



**Figure 4 :** Segmentation d'objets d'une image en noir et blanc par l'algorithme de la ligne de partage des eaux (« watershed line »)

Un traitement semi-automatique de reconnaissance d'objets a également été développé afin d'associer à chaque bille irrégulière un disque équivalent. La première étape consiste à segmenter les billes dans l'image noir et blanc comme illustré Figure 4. Une cartographie des distances euclidiennes de l'image complémentaire est effectuée pour différencier en niveaux de gris les zones successives du centre vers la périphérie des objets (« lignes » de niveaux) ; Les objets sont ensuite séparés par l'algorithme de la ligne de partage des eaux. La seconde étape est la détection des objets et la comparaison à des disques : détection des objets précédemment séparés puis comparaison de chaque objet à un cercle occupant le carré dans lequel est inscrit l'objet (programme « findcircles » de John McCarthy).

Chaque disque est ensuite découpé en couronnes pour former le masque de projection 2D/3D qui est d'abord multiplié par l'image de fond sans écoulement (Figure 3a) pour servir de référence (image 3D sans écoulement).

Puis, l'image binarisée avec écoulement (Figure 3b) est multipliée par ce masque de projection 3D/2D comme présenté sur la Figure 5. Le taux de mouillage réel (f) est finalement calculé en rapportant l'aire des surfaces mouillées, correspondant à la somme des  $\alpha_{k(i,j)} \cdot P_{i,j}$  de l'image 3D avec écoulement ( $P_{i,j}$  étant égale à 1 si le pixel i,j est rempli de liquide et à 0 ailleurs), à l'aire des billes donnée par la somme des  $\alpha_{k(i,j)} \cdot P'_{i,j}$  de l'image 3D sans écoulement ( $P'_{i,j}$  étant égale à 1 si le pixel i,j est rempli de solide et à 0 ailleurs).

$$f = \frac{\sum (P_{i,j})_{\text{image de l'écoulement}} \cdot \alpha_{k(i,j), \text{masque3D/2D}}}{\sum (P'_{i,j})_{\text{image de fond}} \cdot \alpha_{k(i,j), \text{masque3D/2D}}} \quad \text{Equation 4.1}$$

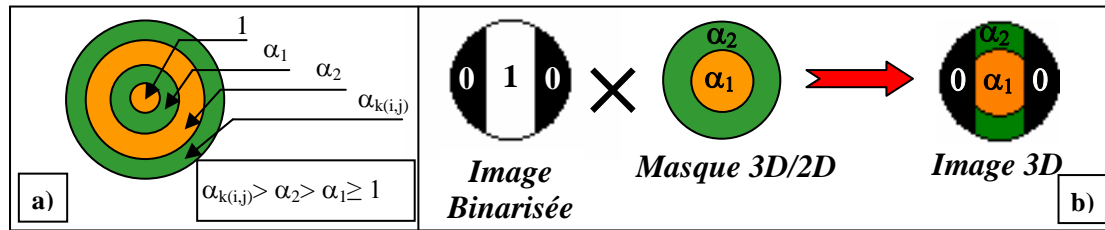


Figure 5 : Traitement 3D

Il est à noter que le traitement de reconnaissance d'objet permet d'accéder à la valeur de  $f$  pour chaque particule. Connaissant leur position et le pourcentage de surface mouillée pour chacune, il est ainsi aisé de déterminer la distribution spatiale du taux de mouillage  $f$  et de son évolution axiale.

## 1.2. Validation de la méthode

L'œil et le cerveau humains restent souvent les meilleurs outils pour détecter d'éventuels biais ou erreurs dans les procédures de traitement d'images. La Figure 6 présente deux images obtenues sur la maquette locale pour le système Eau-Alumine. L'image de fond, présentée en nuance de gris, correspond à l'image brute après multiplication par le masque de fond 2D pour supprimer le liquide circulant entre les particules. Les frontières de mouillage déterminées après la première étape du traitement d'images sont **superposées** en blanc sur l'image de fond. L'observation visuelle montre que la concordance est bonne même si le taux de mouillage est parfois légèrement surestimé du fait du halo que créent les particules de rhodamine s'accumulant à la ligne de contact gaz/liquide/solide.

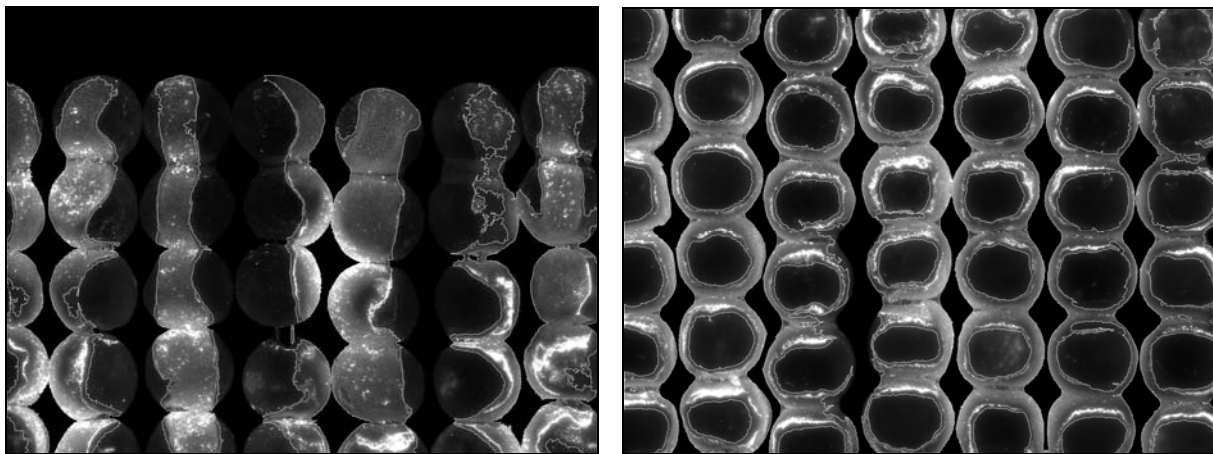
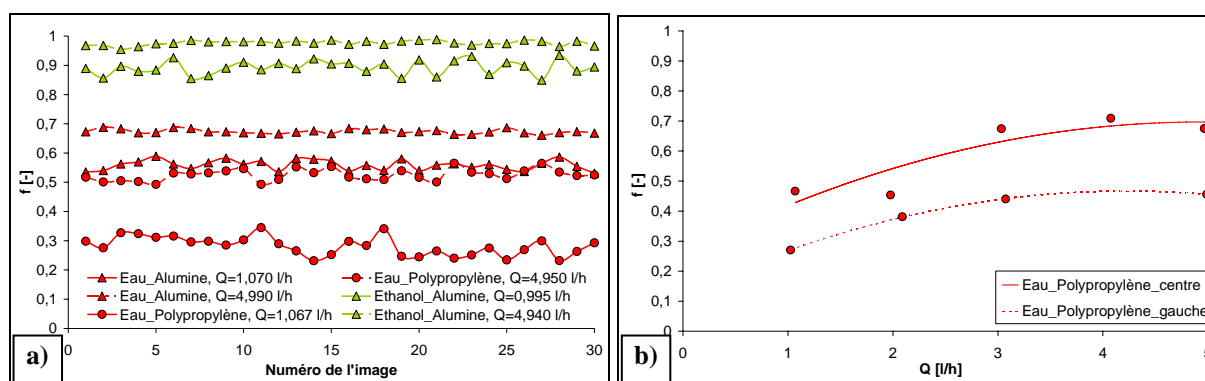


Figure 6 : Exemples de validation du traitement d'images sur la monocouche de billes (zone 1 et zone 2)

## 2. Effet des conditions opératoires sur le taux de mouillage

Une séquence d'acquisition comprend 30 couples d'images et dure environ 10 secondes. Les premières observations ont permis de répondre à quelques questions : l'écoulement est-il stable dans le temps ? Quelle est l'influence de la distribution de liquide sur l'écoulement (débit et position de l'alimentation) ?

- Très peu de variations dans le temps de la position des ruisselets ont été observées, les filets de liquide suivent généralement la trajectoire prise initialement.
- Si l'alimentation du liquide est discontinue (goutte à goutte), le front de liquide se déplace tout au long de la plaque sous forme de gouttes ou de film avec des "vagues", suivant la fréquence de gouttage. Par contre, aucun phénomène de dé mouillage n'a été constaté, sauf dans le cas particulier du système Eau/polypropylène, ce dernier étant hydrophobe ( $\theta > 90^\circ$ ). Pour un débit de 1 l/h (Figure 7a), l'alimentation se fait goutte à goutte (environ 10 gouttes pour une séquence) et le taux de mouillage fluctue légèrement. En augmentant le débit, l'amplitude des oscillations de  $f$  s'atténue pour devenir négligeable pour  $Q_L = 5$  l/h, l'alimentation du liquide étant alors continue.
- Enfin, la position de l'aiguille d'alimentation par rapport à l'axe des billes (centrée sur l'axe ou déportée à gauche) a également un rôle important sur la valeur du taux de mouillage, notamment pour les solides hydrophobes comme le polypropylène, Figure 7b. Les essais rapportés par la suite ont donc été tous réalisés avec une injection suivant l'axe des billes à pression ambiante et sans débit de gaz. En effet, la plaque de verre, placée à l'avant de la maquette et censée canaliser le gaz, a dû être ôtée à cause de problèmes de projections de liquide gênant la prise de vue. L'effet du gaz n'a donc pas pu être étudié.



**Figure 7 :** Influence a) du débit d'alimentation et b) de la position de l'alimentation sur  $f$

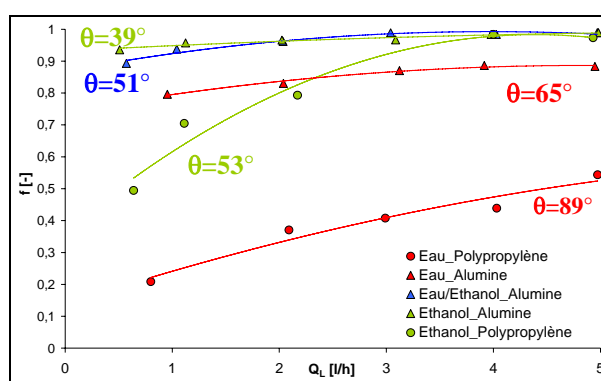
Paradoxalement, le liquide circule majoritairement entre les chapelets de billes, et pas au niveau de la surface libre des particules où l'espace vide est le plus grand. Dans ce plan médian, où il y a le plus de solide par unité de volume de fluide, le liquide se trouve guidé par les chapelets par effet capillaire.

## 2.1. Débit de liquide

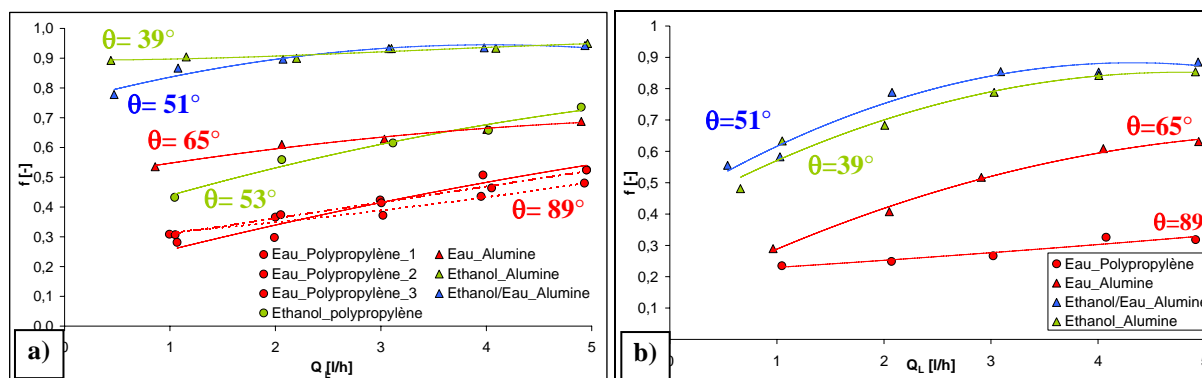
Pour les différents systèmes, l'effet du débit sur le taux de mouillage a tout d'abord été étudié sur un chapelet unique de billes (Figure 8), puis en deux zones de l'arrangement complet (voir Figure 1) : juste sous l'alimentation (zone 1, Figure 9a) et à mi-hauteur (zone 2, Figure 9b). Les angles de contact  $\theta$  reportés ici correspondent aux valeurs mesurées par la méthode de Washburn (détails chapitre III).

Trois séries d'essais sont présentées pour le système Eau-Polypropylène (Figure 9a) afin de vérifier la reproductibilité des résultats. Entre la deuxième et la troisième série, le liquide accumulé entre les billes a simplement été évacué par un très léger filet d'air comprimé en évitant soigneusement de déplacer les billes. Par contre, entre la première et la deuxième série, le distributeur de liquide et la plaque supportant les billes ont été retirés de la maquette puis replacés. La bonne reproductibilité obtenue dans tous les cas montre que les essais effectués avec les différents systèmes liquide-solide seront donc comparables, le déplacement de la plaque et du distributeur n'ayant pas d'influence. Les écarts de taux de mouillage issus de ces essais de reproductibilité sont proches de 7%.

**Le taux de mouillage augmente de façon linéaire mais très modérée avec le débit** pour les trois configurations envisagées (rangée unique, zones 1 et 2). L'effet du débit est cependant plus marqué dans la zone 2, le film liquide s'étant stabilisé.

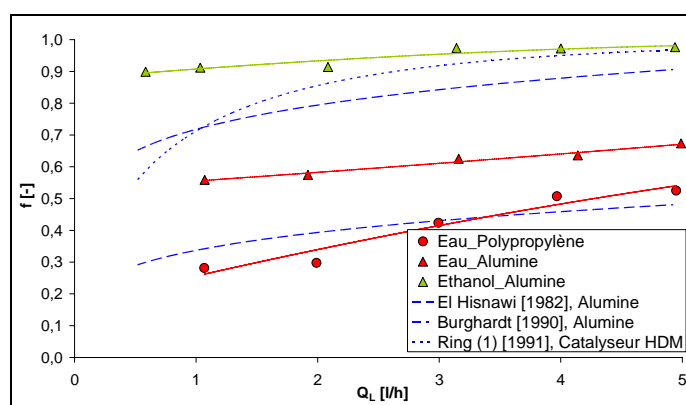


**Figure 8 :** Evolution de  $f$  avec le débit pour une rangée unique de billes



**Figure 9 :** Evolution de  $f$  avec le débit a) au sommet et b) au centre de la plaque

Les résultats reportés dans la littérature sont assez partagés quant à l'impact du débit des deux phases sur le taux de mouillage, mais l'ensemble des travaux montre que le taux de mouillage augmente modérément avec le débit de liquide [Al-Dahhan et Dudukovic, 1995b ; Ring et Missen, 1991], généralement en  $Q_L^\beta$  avec  $0,1 < \beta < 0,4$ , ce qui correspond aux tendances observées ici. Les résultats expérimentaux sont comparés aux corrélations de El-Hisnawi [1982], Burghardt [1990] et Ring et Missen [1991] représentées pour l'eau (Figure 10). Il est important de noter la grande disparité de nos résultats expérimentaux en fonction de la nature du système liquide-solide. Mais, mis à part pour le système Eau-Polypropylène, particulier du fait de la non porosité de ce dernier, l'effet du débit est similaire entre les résultats de notre étude et ceux obtenus dans les études précédentes. La représentativité de cette maquette bi-dimensionnelle n'est donc pas mise en cause pour étudier les tendances du mouillage en lit réel.

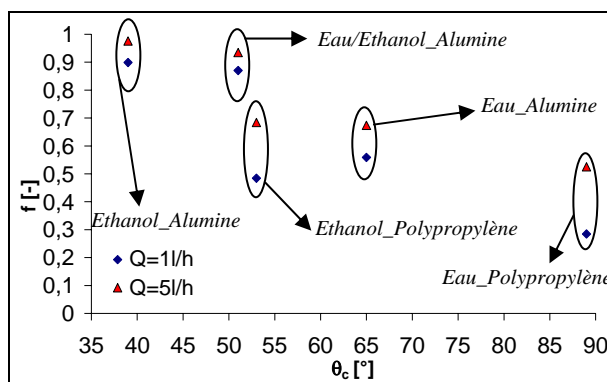


**Figure 10 :** Comparaison des résultats expérimentaux aux corrélations de la littérature (représentées pour le cas de l'eau)



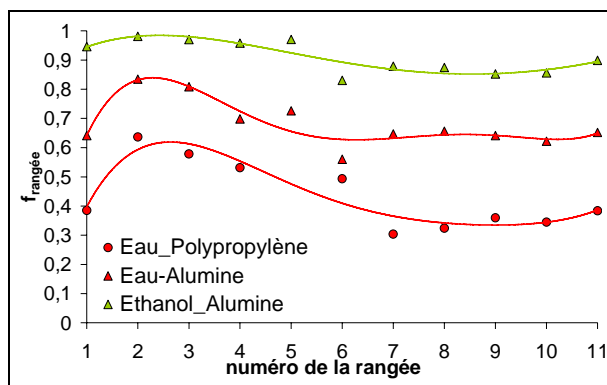
## 2.2. Affinité liquide-solide

Bien plus importante que le débit de liquide, **l'affinité liquide-solide, apparaît ici comme un facteur clé sur le taux de mouillage**. En effet, le taux de mouillage, pour les particules d'alumine CALDIC, augmente de 30 à 50% lorsque l'on passe de l'eau ( $\theta=65^\circ$ ) à l'éthanol ( $\theta=39^\circ$ ) (Figure 9a). De même, pour l'eau, le taux de mouillage double entre l'utilisation du polypropylène ( $\theta=89^\circ$ ) et de l'alumine ( $\theta=65^\circ$ ), l'eau ayant beaucoup plus d'affinité pour l'alumine. Les tendances observées sont physiquement cohérentes. En effet, le film de liquide est beaucoup plus épais lorsque l'angle de contact augmente : le même débit s'écoule en films moins larges mais plus épais induisant une baisse du taux de mouillage. Pour les systèmes Ethanol-Alumine ( $\theta=39^\circ$ ) et Eau/Ethanol-Alumine ( $\theta=51^\circ$ ), le taux de mouillage est très proche de 1 et les différences entre ces systèmes sont moins marquées (Figure 11). Pour notre configuration, il apparaît qu'en dessous d'une valeur limite de l'angle de contact, située entre  $65^\circ$  et  $51^\circ$ , le mouillage ne dépend quasiment plus que du débit.



**Figure 11 : Effet de l'angle de contact sur le taux de mouillage**

La répartition du mouillage sur la plaque de billes a également été étudiée en calculant un taux de mouillage local pour chaque bille. L'évolution axiale du taux de mouillage moyen (calculé sur chaque rangée horizontale) a été déterminée pour trois systèmes différents (Figure 12). Le taux de mouillage est maximum entre la deuxième et la troisième rangée, le liquide s'étalant librement suivant son affinité pour le solide. Ensuite,  $f$  diminue, et se stabilise après 6 à 7 diamètres de bille. C'est généralement l'ordre de grandeur rencontré dans la littérature pour la disparition des effets d'entrée (alimentation discrète) sur le taux de mouillage. Enfin, plus la mouillabilité est importante, et plus la stabilisation de l'écoulement est rapide.



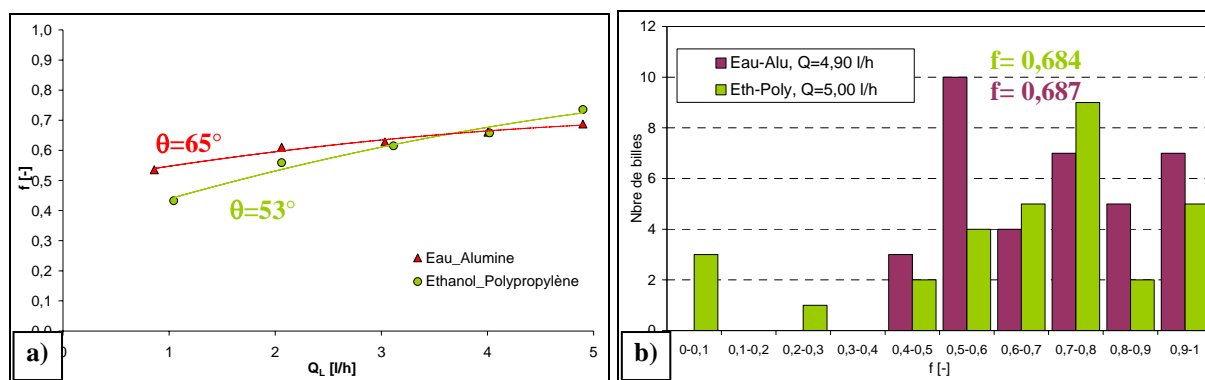
**Figure 12 :** Evolution axiale du taux de mouillage moyen sur une rangée pour différents systèmes ( $Q_L=5$  l/h)

### 2.3. Porosité interne

Un autre facteur tient un rôle important dans l'amélioration du mouillage entre le polypropylène et l'alumine, c'est la porosité interne des particules. Pour les système Eau-Alumine et Eau-Polypropylène, les valeurs des taux de mouillage sont sensiblement les mêmes (Figure 13a) alors que les angles de contact, calculés pour les matériaux denses par la méthode de Washburn, sont différents. Le mouillage interne des billes d'alumine, total par effet des forces capillaires, crée des ponts entre le liquide intra et extra particulaire et favorise le mouillage en surface. La porosité interne a également tendance à resserrer la distribution du mouillage sur la plaque (Figure 13b), limitant l'existence de ruisselets isolés. L'effet du débit est par contre moins marqué quand le support solide est poreux : le liquide s'étant déjà étalé sous l'effet de la porosité, l'augmentation du débit induit principalement une augmentation de l'épaisseur des ruisselets sans influencer significativement sur le taux de mouillage.

La porosité joue donc un rôle prépondérant dans la valeur du taux de mouillage. Le mouillage externe favorise le mouillage interne par effet capillaire (on peut imaginer que le mouillage interne est réalisé si la particule est en contact avec le liquide, même en mouillage très partiel) et **le mouillage interne augmente le mouillage externe en facilitant la création de « ponts » entre le liquide intra et extra granulaire**. Ces résultats confirment les tendances observées sur les pastilles poreuses d'alumine dont les angles de contact apparents mesurés par la technique de la bulle captive étaient plus faibles que les valeurs obtenues par ascension capillaire.



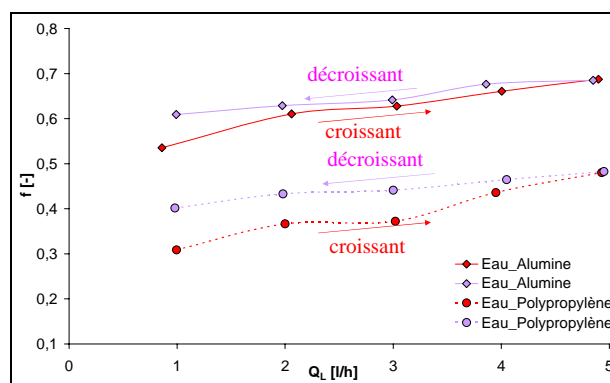


**Figure 13 :** Effet de la porosité interne sur le taux de mouillage a) et sa distribution b)

## 2.4. Hystérésis de mouillage

Le phénomène d'hystérésis de mouillage a également été mis en évidence (Figure 14). Le taux de mouillage est toujours plus élevé à débit décroissant qu'à débit croissant. En effet, quand le débit diminue, du liquide s'accumule entre les particules lors de la rupture du film. Le liquide stagne alors sur les billes et le taux de mouillage global est plus fort qu'en augmentant progressivement le débit de liquide sur le solide initialement sec en surface car la rétention liquide statique favorise la formation de connexions entre les ruisselets liquides. Les deux points au plus fort débit montrent une fois encore la bonne répétabilité des résultats : entre ces deux mesures le lit a en effet été séché en surface, puis le même débit a été fixé.

L'hystérésis de mouillage est plus marquée pour les billes de polypropylène que pour celles d'alumine. En effet, les ménisques de liquide stagnant qui se forment entre les sphères de polypropylène sont plus volumineux, la mouillabilité du système Eau-Polypropylène étant plus faible [Ortiz-Arroyo et coll., 2003].



**Figure 14 :** Phénomène d'hystérésis pour les systèmes Eau-Alumine et Eau-Polypropylène

L'ensemble de ces résultats doit malgré tout être nuancé : même si les tendances restent valables, la géométrie de la maquette 2D est assez éloignée de celle d'un lit réel où les

points de contact entre particules sont beaucoup plus nombreux et évitent la formation de véritables filets inter-grains dans le plan vertical (mais favorisent aussi encore plus la connexion entre ruisselets...).

### 3. Champs de vitesse : détermination des zones stagnantes et dynamiques

#### 3.1. Conditions de calculs

En complément des mesures de taux de mouillage, des mesures de champs de vitesse liquide ont été effectuées en utilisant la technique de PIV (Particle Image Velocimetry). Le système PIV utilise un laser impulsif de 120 mJ et une caméra CCD déclenchée en synchronisation avec chaque impulsion du laser pour être exposée uniquement à la lumière le temps de l'impulsion (voir chapitre II). La phase liquide estensemencée de particules de rhodamine/PMMA. Au total, 30 couples d'images sont acquis à une fréquence de 3 Hz.

Le principe du calcul PIV est brièvement rappelé mais les lecteurs intéressés par plus de détails peuvent consulter les travaux de Lecordier [1997] et Raffel et coll. [1998]. Le logiciel de calcul PIV utilisé, Davis 7.0, est commercialisé par la société Lavision. Les images sont discrétisées en fenêtres d'interrogation, un vecteur vitesse étant évalué dans chacune de ces mailles par un calcul statistique. Il s'agit d'évaluer le déplacement le plus probable des particules dans la fenêtre d'interrogation entre deux images prises à deux instants successifs  $t$  et  $t+dt$ , par calcul des degrés d'intercorrélation des niveaux de gris pour différents déplacements dans l'espace 2D. Les images sont analysées par une corrélation croisée qui consiste à corréler les niveaux de gris entre une zone (maille) sur l'image 1 et la fenêtre translatée par un vecteur de déplacement  $(-u,-v)$  sur l'image 2. Ce calcul étant effectué pour l'ensemble des déplacements, il s'agit de rechercher le déplacement  $(u,v)$  qui maximise la corrélation. Ce déplacement, obtenu au départ comme un nombre entier de pixels, est affiné par une méthode d'interpolation sub-pixel permettant une résolution jusqu'à 0,05 pixel.

La résolution spatiale du calcul PIV correspond à des mailles carrées de 32 pixels de côté ( $\Delta x_{\text{maille}}=1$  mm). La taille des fenêtres d'interrogation (généralement une puissance de 2) est choisie de façon à ce que chaque fenêtre contienne au moins 10 particules ayant toutes un

déplacement homogène en direction et en norme, et de sorte à obtenir une bonne résolution spatiale.

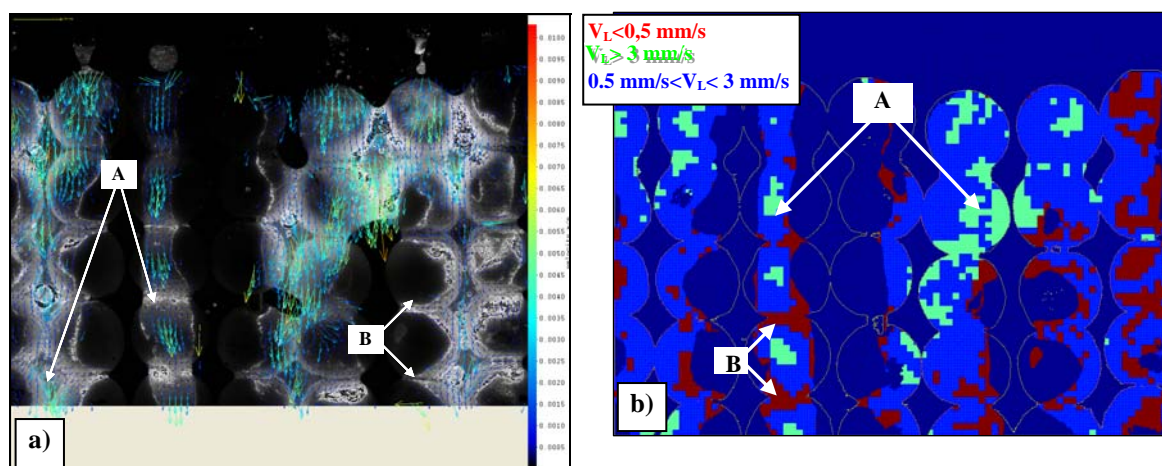
Afin de ne pas perdre d'informations entre chaque fenêtre d'interrogation, il est préférable d'imposer un recouvrement entre deux fenêtres adjacentes. Ainsi, les informations qui ne sont pas contenues dans une fenêtre d'interrogation seront utilisées dans une fenêtre différente chevauchant en partie la première. Cette procédure n'améliore pas sur le fond la résolution spatiale (le nombre de pixels étant le même) mais permet d'avoir plus de vecteurs sur une même image. Un recouvrement inférieur à 50% est généralement utilisé ; ici il a été fixé à 25%.

Le choix de la fréquence d'acquisition (intervalle  $\Delta t$  entre deux prises de vue) s'avère primordial et dépend de la vitesse de l'écoulement et de la taille des mailles choisie sachant qu'il est préférable de limiter le déplacement des particules à l'intérieur de la maille afin de pouvoir corréler le déplacement des particules dans une maille donnée d'une image à l'autre. Le pas de temps  $\Delta t$  choisi est de 3ms car il conduit, pour une vitesse de sortie des aiguilles de 0,14 m/s (correspondant à un débit d'alimentation d'1l/h), à un déplacement de 6-9 pixels avec la résolution d'images décrite ci-dessus (0,04 mm/pixel).

La dernière étape est le post-traitement : il permet de détecter les vecteurs erronés. Dans chaque fenêtre, le calcul du rapport signal sur bruit (RSB), rapport entre la valeur maximale du pic de corrélation et le niveau moyen de ce dernier, permet d'éliminer le vecteur vitesse correspondant s'il a un RSB trop faible (ici seuil minimal fixé à 1,4). Il est également possible de supprimer les vecteurs de norme ou direction non physiques. Dans notre cas, les vecteurs correspondant à une remontée du liquide sur la plaque ont été supprimés. Une fois les vecteurs suspects détectés, ils sont supprimés et remplacés par un vecteur interpolé à partir des vecteurs voisins validés.

### 3.2. Zones stagnante et dynamique

Les champs de vitesses ont été estimés seulement pour les systèmes Eau-Alumine (Figure 15) et Eau-Polypropylène. On constate qu'il existe de forts gradients de vitesse entre le centre et le bord de la veine de liquide. La Figure 15 montre qu'il n'existe aucune zone où le liquide est complètement immobile, en tout cas en travaillant à débit croissant.



**Figure 15 :** a) Champ et b) masque de vitesse liquide pour le système Eau-Alumine à 5 l/h

Sur la Figure 15b, une cartographie des modules des vecteurs vitesses est proposée en faisant apparaître trois zones (on ne considère ici que le liquide **circulant sur les particules**) :

- les zones pour lesquelles la vitesse liquide est inférieure à 0,5 mm/s (en rouge),
- les zones pour lesquelles la vitesse liquide est comprise entre 0,5 mm/s et 3 mm/s (en bleu clair),
- les zones pour lesquelles la vitesse liquide est supérieure à 3 mm/s (en vert).

Le débit de liquide n'a que très peu d'effet sur la répartition des zones de faibles et grandes vitesses (Tableau 1). Dans tous les cas, les vitesses sont 10 à 20 fois plus élevées dans l'espace inter-rangée et à la surface des particules (zones A, 3 à 5 mm/s) qu'au point de contact entre deux sphères placées l'une au dessus de l'autre ou à l'interface zone sèche/zone mouillée (zones B, 0 à 0,5 mm/s).

- Dans les zones B, qui représentent 15 à 20 % du mouillage total pour le système Eau-Alumine (Figure 15b, en rouge), le film a tendance à s'épaissir du fait de l'accumulation du liquide. Cet effet est nettement plus marqué pour le système Eau-Polypropylène (Tableau 1) qui a un angle de contact plus élevé, et donc une moindre affinité liquide-solide. Pour ce système, 32% de la surface occupée par le liquide se déplace à moins d'un huitième de la vitesse superficielle.
- Dans les zones A, il y a accélération du film liquide due à la réduction de l'épaisseur du film.

Le fait que les pourcentages de liquide lent et rapide n'évoluent pas avec les débits de liquide semble suggérer que la différence se passe quasiment uniquement au niveau du liquide interstitiel. **L'écoulement ruisselant procède donc par accélérations et ralentissements très importants entre les zones quasi-stagnantes localisées aux pôles des particules.**

	<i>Eau-Alumine CALDIC</i>		<i>Eau-Polypropylène</i>	
	$Q_L=1 \text{ l/h}$ $V_{LS}=0,8 \text{ mm/s}$	$Q_L=5 \text{ l/h}$ $V_{LS}=4 \text{ mm/s}$	$Q_L=1 \text{ l/h}$ $V_{LS}=0,8 \text{ mm/s}$	$Q_L=5 \text{ l/h}$ $V_{LS}=4 \text{ mm/s}$
<i>Liquide lent</i> ( $V_L < 0,5 \text{ mm/s}$ )	18%	19%	25%	32%
<i>Liquide rapide</i> ( $V_L > 3 \text{ mm/s}$ )	13%	15%	5%	8%

**Tableau 1 :** Proportions de liquide stagnant et dynamique sur les billes

#### 4. Modèle de représentation du taux de mouillage

L'analyse dimensionnelle permet de déterminer une relation entre le taux de mouillage  $f$  et les différentes grandeurs physiques intervenant dans ce système :

- Débit de liquide ( $Q_L$ ), Ici, un débit linéique par aiguille est défini,  $\Gamma_L = \frac{Q_L}{10d_p \pi}$ .
- Propriétés physiques du liquide ( $\rho_L$ ,  $\mu_L$ ,  $\gamma_L$ ).
- Propriétés géométriques ( $d_p$ , rugosité, porosité  $\varepsilon_i$  et taille des pores) et physiques ( $\gamma_s$ ) du solide.
- Interaction liquide-solide ( $\gamma_{LS}$ ).

Le Tableau 2 regroupe les différents nombres adimensionnels susceptibles d'intervenir ainsi que leurs définitions.

	<i>Définition</i>
<i>Nombre Reynolds</i>	$Re = \frac{\text{Effets inertiels}}{\text{Effets visqueux}}$
<i>Nombre Capillaire</i>	$Ca = \frac{\text{Effets visqueux}}{\text{Effets capillaires}}$
<i>Nombre Bond</i>	$Bo = \frac{\text{Effets gravitaires}}{\text{Effets capillaires}}$
<i>Nombre Froude</i>	$Fr = \frac{\text{Effets inertiels}}{\text{Effets gravitaires}}$
<i>Nombre Galilée</i>	$Ga = Re \cdot \frac{\text{Effets gravitaires}}{\text{Effets visqueux}}$

**Tableau 2 :** Nombres adimensionnels caractéristiques

L'angle de contact est une grandeur intéressante pour comparer qualitativement les différents systèmes liquide-solide employés ici mais n'intervient pas directement dans un nombre adimensionnel. Par contre, nous avons montré dans le chapitre III que la loi de Young (Equation 3.1) lie  $\theta$  et les trois tensions interfaciales mises en jeu. Or, seuls  $\gamma_L$  et  $\theta$  sont mesurables. L'utilisation d'un modèle d'énergie de surface s'avère donc nécessaire pour calculer  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_S$ . Les énergies de surface du polypropylène et de l'alumine CALDIC déterminées au chapitre III par le modèle de Owens et Wendt [1969] ont permis d'estimer  $\gamma_{LS}$  à partir de la loi de Young.

Le théorème de Buckingham-Pi montre qu'à partir des 8 grandeurs intervenant dans notre système, on peut définir 5 nombres adimensionnels :

- Un nombre de Reynolds,  $Re_L = \frac{\rho_L \Gamma_L}{\mu_L}$ .

- Un nombre de Galilée,  $Ga = \frac{\rho_L^2 d_p^3 g}{\mu_L^2}$ .

- Trois nombres  $Ca'_\beta$  correspondant aux trois tensions interfaciales mises en jeu,

$$Ca'_\beta = \frac{Ca_\beta}{Re_\alpha} = \frac{\mu_\alpha^2}{\gamma_\beta d_p \rho_\alpha}. \text{ Les indices } \alpha \text{ et } \beta \text{ dépendent respectivement du fluide (liquide ou}$$

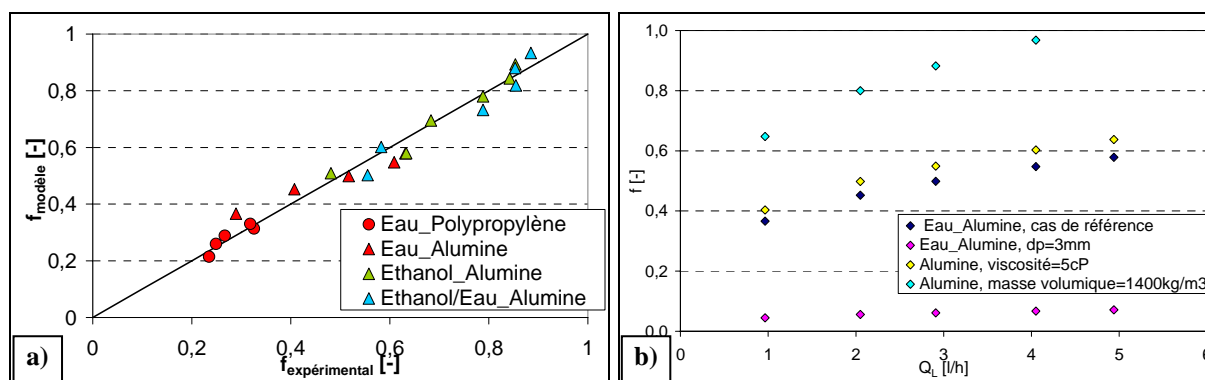
gaz) et de l'interaction (Liquide-Solide, Solide-gaz ou Liquide-vapeur) considérés.

Une loi de la forme  $f = A Re_L^B Ga^D Ca_{LS}'^E Ca_L'^F Ca_S'^G$  est établie (les coefficients sont regroupés dans le Tableau 3). La Figure 16 montre la bonne concordance entre le modèle et les valeurs du taux de mouillage mesurées. Cette représentation a certainement un sens physique limité mais permet de mieux cerner l'influence de chacun des paramètres du système.

Tout d'abord, l'effet de l'hydrodynamique est bien en accord avec ce que l'on retrouve dans la littérature, ici en  $Re_L^{0,28}$ . De plus, sur les trois nombres capillaires proposés, seulement deux jouent vraiment un rôle :  $Ca'_L$  et  $Ca'_{LS}$ . C'est assez logique que  $Ca'_S$  n'intervienne que très peu sur le taux de mouillage puisqu'il influe peu dans le développement du film. Enfin, le nombre de Galilée a une influence importante. Ces différentes grandeurs devront donc être reprises pour modéliser le taux de mouillage en réacteur à lit fixe.

	<i>Coefficients</i>	<i>Plage de variations des nombres adimensionnels associés</i>
<b>A</b>	0,0559	-
<b>B</b>	0,280	0,3-7
<b>D</b>	1,585	$3,0 \cdot 10^5$ - $2,0 \cdot 10^6$
<b>E</b>	0,634	$3,3 \cdot 10^{-5}$ - $5,0 \cdot 10^{-6}$
<b>F</b>	1,121	$1,4 \cdot 10^{-5}$ - $2,5 \cdot 10^{-6}$
<b>G</b>	-0,022	$1,6 \cdot 10^{-6}$ - $1 \cdot 10^{-6}$

**Tableau 3 : Valeurs des coefficients du modèle de  $f$  pour la maquette locale et plages de variations des nombres adimensionnels associés**



**Figure 16 : a) Comparaison des  $f$  mesurés et calculés par le modèle (zone 2) et b) Sensibilité du modèle aux paramètres**

Le modèle proposé n'est valable que dans une plage de données restreinte du fait de la configuration très particulière de la maquette. La plage d'angles de contact étudiée est relativement large, entre  $39^\circ$  et  $90^\circ$ . Deux liquides ont été étudiés, eau et éthanol, permettant de faire varier les propriétés de la phase liquide.

Si l'on mène une étude de sensibilité aux propriétés physiques du liquide, les variations observées sont toutes cohérentes (Figure 16) : le taux de mouillage augmente de 9% lorsque la viscosité est multipliée par 5 et de 40% lorsque la masse volumique est multipliée par 1,4. Par contre, l'effet d'une diminution du diamètre n'est a priori pas correctement pris en compte du fait de la géométrie très particulière de la maquette qui nous a conduit à définir un nombre de Reynolds atypique. L'effet du diamètre des particules devra donc impérativement être étudié dans le cadre de l'étude paramétrique.

## Conclusions

Des mesures de taux de mouillage et de champ de vitesses liquides ont été réalisées sur lit granulaire modèle composé d'un ensemble de billes situées dans un seul plan vertical. Le taux de mouillage réel a pu être calculé à partir d'images de particules fluorescentes immergées traçant la phase liquide et excitées par un faisceau laser. Différents traitements d'images classiques ou plus originaux comme la reconstruction 3D ont été mis en oeuvre. Les champs de vitesses dans le film liquide ont été déterminés par traitement PIV.

L'effet du débit liquide sur le taux de mouillage classiquement observé dans la littérature est reproduit dans ces essais. Bien plus que le débit de liquide, l'affinité liquide-solide, traduite ici par l'angle de contact triphasique à l'équilibre, joue un rôle important dans la caractérisation des écoulements et dans la valeur du taux de mouillage dans cette configuration. La porosité interne des particules intervient également de façon importante puisqu'elle limite l'effet du débit et favorise le mouillage. Les mesures de vitesse liquide nous ont permis de constater que de fortes différences de vitesse existaient dans ces empilements de particules.

Cette étude très locale a mis en évidence la présence de zones stagnantes aux points de contact particule-particule et l'effet « attracteur » du solide qui canalise le film liquide. La densité de points de contact solide-solide étant nettement supérieure dans un lit réel, ces effets seront non négligeables sur la topographie de l'écoulement et le taux de mouillage.

Dans tous les cas, il paraît indispensable de travailler sur un lit complet :

- pour quantifier l'impact de l'affinité dans une géométrie complexe,
- pour prendre en compte l'effet du confinement sur le taux de mouillage. En particulier, l'effet du gaz doit être quantifié dans un lit de particules.



# CHAPITRE V :

## METHODES DE MESURE DU

## TAUX DE MOUILLAGE

## ET

## DU COEFFICIENT DE TRANSFERT DE MATIERE :

## ETUDE DE FAISABILITE ET RECOMMANDATIONS

L'étude bibliographique a permis de sélectionner la méthode de dissolution pour la mesure du coefficient de transfert  $k_{LS}$  et trois approches différentes pour la mesure du taux de mouillage  $f$  : méthode hydrodynamique, traçage de la phase liquide et colorimétrie.

A chacune de ces techniques est associé un modèle d'interprétation, pour passer des données brutes mesurées aux valeurs de  $f$  (ou  $k_{LS}$ ) et qu'il convient de vérifier.

La méthode hydrodynamique de mesure du taux de mouillage fait intervenir un modèle hydrodynamique permettant d'accéder à  $f$  à partir de mesures de la perte de charge ( $\Delta P$ ) et de la rétention liquide ( $\epsilon_L$ ). La seconde technique repose sur un modèle rigoureux de traçage, décrivant notamment la diffusion dans les grains de catalyseur suivant deux composantes, radiale et angulaire. Enfin, la troisième, une technique d'imagerie, est une mesure plus directe du taux de mouillage, mais qui nécessite un protocole d'injection de colorant et une procédure adaptée de traitement d'images.

Dans ce chapitre, ces différentes techniques sont donc analysées en détail puis comparées pour en dégager la ou les méthodes les plus fiables pour mener une étude paramétrique du taux de mouillage.

L'étude de faisabilité de la mesure du coefficient de transfert de matière liquide-solide par dissolution est également présentée. Plus particulièrement, le choix du solide, la technique de mise en forme et la détermination de la hauteur optimale de lit actif sont discutés à partir d'essais en monophasique liquide.

## PARTIE A : Détermination du taux de mouillage à partir de mesures hydrodynamiques

---

Cette technique a d'abord été étudiée pour sa simplicité de mise en œuvre. En effet, elle ne nécessite aucune mesure supplémentaire que celles généralement effectuées pour caractériser l'hydrodynamique des réacteurs à lit fixe ( $\varepsilon_L$  et  $\Delta P$ ).

Dans un premier temps, la fiabilité des modèles simplifiés existant dans la littérature et liant directement le taux de mouillage aux contraintes liquide-solide en lit noyé et lit ruisselant est éprouvée sur des données obtenues en conditions de mouillage partiel (en parallèle aux mesures de traçage). Un nouveau modèle est ensuite proposé, dont les paramètres sont identifiés en mouillage total à partir d'une base de données élargie (comprenant des données IFP antérieures à cette étude), et testé sur les données en mouillage partiel.

## 1. Modèles d'interprétation simplifiés

### 1.1. Description des modèles

Différents auteurs [Pironti et coll., 1999 ; Gonzales, 2002 et Kundu et coll., 2003] proposent de calculer le taux de mouillage  $f$  à partir de la contrainte liquide-solide  $\tau_{LS}$  en lit noyé et en lit ruisselant. L'expression proposée par Pironti est la suivante :

$$f = \frac{(\tau_{LS} \cdot a_{LS})_{2\phi}}{(\tau_{LS} \cdot a)_{\text{lit noyé}}} \quad \text{où les contraintes } \tau_{LS} \text{ correspondent à la même } v_L^* \quad \text{Equation 5A.1}$$

Implicitement, les auteurs suggèrent que la contrainte  $\tau_{LS}$  est la même en mouillage total et en mouillage partiel à même vitesse interstitielle de liquide  $v_L^*$  pour pouvoir se ramener au rapport des aires spécifiques. Pour accéder au taux de mouillage, il est donc nécessaire d'établir les équations liant la perte de charge et la rétention liquide (grandeurs mesurées) aux contraintes liquide-solide dans les deux régimes d'écoulement (lit noyé de liquide et lit ruisselant).

#### a) Hypothèses

- Gaz et liquide considérés comme des phases séparées.
- Effet négligeable de l'accélération.
- Ecoulements isothermes.
- Pas de gradient radial de pression.
- Gradient de pression capillaire négligeable.
- Frottement fluide-paroi négligeable devant le frottement liquide-particules.
- Régime permanent.
- Variation des grandeurs  $\Delta P$ ,  $\varepsilon_L$ ,  $V_{GS}$ ,  $V_{LS}$  suivant  $z$  négligée.
- Ecoulement vertical.

b) Détermination des contraintes en écoulements monophasiques,  $\tau_{GS}a$  et  $\tau_{LS}a$

La contrainte liquide-solide,  $\tau_{LS}$ , est déterminée en lit noyé à partir du bilan de quantité de mouvement suivant :

$$0 = -\varepsilon_B \frac{\partial P}{\partial x} - \tau_{LS} \cdot a + \rho_L \varepsilon_B g \quad \text{Equation 5A.2}$$

$\tau_{LS}a$  est l'intégrale des forces de friction liquide-solide projetées sur l'axe de l'écoulement. Si la schématisation de l'écoulement dans le lit revient à supposer un écoulement 1D, cette écriture redevient « rigoureuse » !

Le liquide étant la seule phase fluide présente dans le réacteur, l'expression de cette force par unité de volume de lit devient après intégration sur le lit (on considère  $\Delta P > 0$ ) :

$$\tau_{LS} \cdot a = \frac{\varepsilon_B \Delta P_L}{L} + \rho_L g \varepsilon_B \quad \text{Equation 5A.3}$$


$$\text{De même, en gaz seul : } \tau_{GS} \cdot a = \frac{\varepsilon_B \Delta P_G}{L} + \rho_G g \varepsilon_B \quad \text{Equation 5A.4}$$

Les deux contraintes en écoulements monophasiques seront ainsi obtenues directement à partir des mesures de  $\Delta P$  et  $\varepsilon_B$ . Rappelons que l'on considère que la perte de pression est uniquement due aux frottements fluide-particules, les frottements à la paroi sont donc négligés.


c) Détermination de  $\tau_{GS}a_{GS}$  et  $\tau_{LS}a_{LS}$  en lit ruisselant

Ecrivons le bilan de quantité de mouvement sur le gaz :

$$0 = -\varepsilon_G \frac{\partial P}{\partial x} - \tau_{GS} a_{GS} + \rho_G \varepsilon_G g + \tau_{GL} a_{GL}$$



Contrainte  
gaz-solide



Contrainte  
gaz-liquide

Après intégration, il vient :

$$L \cdot \tau_{GL} \cdot a_{GL} + L \cdot \tau_{GS} \cdot a_{GS} = (\varepsilon_B - \varepsilon_L) \Delta P + (\varepsilon_B - \varepsilon_L) \rho_G g \cdot L \quad \text{Equation 5A.5}$$

De même pour le liquide :

$$L.\tau_{LS}.a_{LS} = \varepsilon_L \Delta P + \varepsilon_L \rho_L g.L + L.\tau_{GL}.a_{GL} \quad \text{Equation 5A.6}$$

Les équations liant le gradient de pression diphasique aux « contraintes » liquide-solide et gaz-solide sont donc établies. A noter qu'en plus de la perte de charge, des mesures de rétention liquide et de porosité du lit sont nécessaires pour pouvoir déterminer f.

d) Détermination du taux de mouillage, f

Par analogie avec l'équation 5A.1, ce qui n'est pas mouillé par le liquide étant en contact direct avec le gaz, on obtiendrait pour le gaz :

$$(1-f) = \frac{(\tau_{GS}.a_{GS})_{2\phi}}{(\tau_{GS}.a)_{\text{gaz seul}}} \quad \text{à même } v_G^* \quad \text{Equation 5A.7}$$

A partir des bilans effectués précédemment (5A.5 et 5A.6) et des deux lois de fermeture (5A.1 et 5A.7), la relation entre le gradient de pression et le taux de mouillage peut être établie :

$$f_{\text{Pironti}} = \frac{- (\tau_{GS}.a)_{\text{gaz seul}} + \varepsilon_B \frac{\Delta P_{2\phi}}{L} + g(\varepsilon_L \rho_L + (\varepsilon_B - \varepsilon_L) \rho_G)}{(\tau_{LS}.a)_{\text{lit noyé}} - (\tau_{GS}.a)_{\text{gaz seul}}} \quad \text{Equation 5A.8}$$

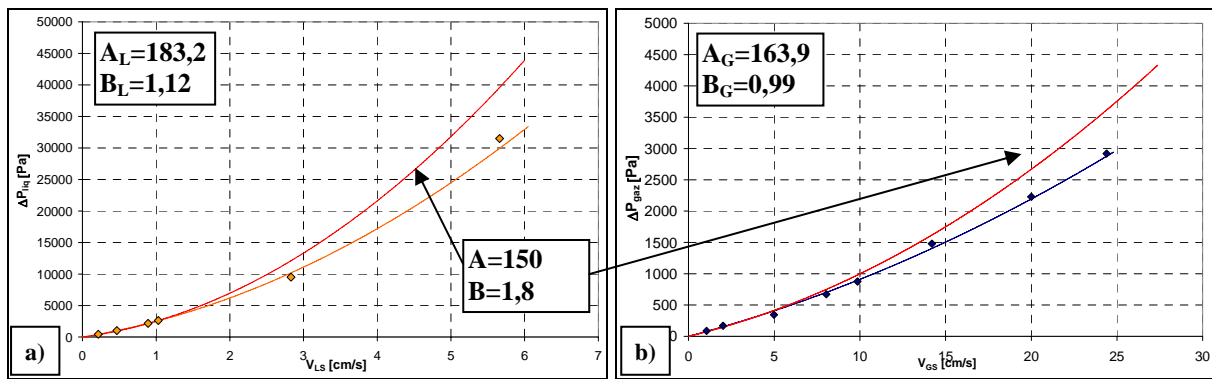
Le taux de mouillage est donc fonction des deux contraintes fluide-solide en écoulements monophasiques de liquide et de gaz,  $\tau_{LS}.a$  et  $\tau_{GS}.a$ , de la porosité du lit  $\varepsilon_B$ , de la rétention liquide  $\varepsilon_L$  et bien évidemment du gradient de pression diphasique  $\Delta P_{2\phi}$ . Des essais préliminaires en lit noyé de liquide et en réacteur à écoulement monophasique de gaz sont donc nécessaires pour valider une loi type Ergun permettant la prédiction de la perte de charge en fonction des données hydrodynamiques et des caractéristiques du lit. A noter que les contraintes « monophasiques » liquide et gaz doivent être calculées à la même vitesse interstitielle que celle de l'essai diphasique considéré.

## 1.2. Exploitation de résultats avec les modèles existants

### a) Identification des coefficients de la loi d'Ergun.

Des essais réalisés antérieurement en liquide seul (heptane) et gaz seul (azote) ont d'abord été exploités pour déterminer les coefficients de la loi d'Ergun en monophasique dans des conditions proches de celles de notre étude. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 1a et b). A fortes vitesses de liquide ou de gaz, une légère déviation des résultats par rapport à la loi d'Ergun avec ses coefficients usuels (150 et 1,8) est à noter. Les paramètres de la loi ont donc été ajustés pour représenter au mieux les résultats expérimentaux.

$$\Delta P_{F, \text{frottements}} = L \left( A_F \frac{(1 - \varepsilon_B)^2 V_{FS} \mu_F}{\varepsilon_B^3 d_p^2} + B_F \frac{(1 - \varepsilon_B) V_{FS}^2 \rho_F}{\varepsilon_B^3 d_p} \right) \quad \text{Equation 5A.9}$$



**Figure 1 :** Evolution de la perte de charge avec la vitesse pour a) le liquide et b) le gaz

### b) Essais en écoulement ruisselant.

Afin d'évaluer la méthode développée par Pironti et coll., des données obtenues en mouillage partiel sur le pilote IFP ont été exploitées. Les propriétés du lit et des fluides utilisés sont regroupées dans le Tableau 1.

	<i>Données</i>
<i>Type de gaz</i>	Azote et SF <sub>6</sub>
<i>Diamètre particules [mm]</i>	2,47
<i>Porosité du lit</i>	0,335
<i>Gamme de V<sub>LS</sub> [mm/s]</i>	1-12
<i>Gamme de V<sub>GS</sub> [mm/s]</i>	50-100
<i>P<sub>relatif</sub> [bar]</i>	4-9

**Tableau 1 :** Propriétés des fluides et du lit, conditions opératoires

Le Tableau 2 présente la gamme de pressions de gaz ainsi que la plage d'énergies cinétiques couverte durant ces essais.

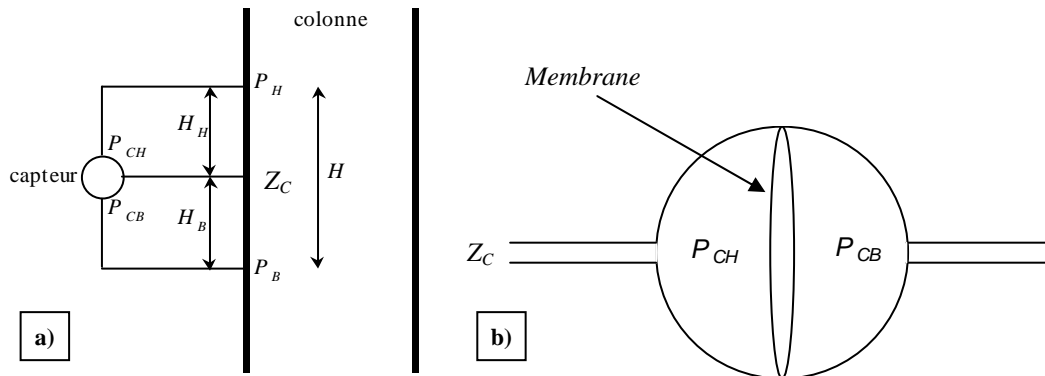
	<i>SF<sub>6</sub></i> 4 bar relatif <i>V<sub>GS</sub></i> =12cm/s	<i>SF<sub>6</sub></i> 4,5 bar relatif <i>V<sub>GS</sub></i> =7cm/s	<i>Azote</i> 9bar relatif <i>V<sub>GS</sub></i> =5cm/s	<i>Azote</i> 9 bar relatif <i>V<sub>GS</sub></i> =10cm/s
$\rho_G$ [kg/m <sup>3</sup> ]	31,8	35,4	11,5	11,5
$\rho_G V_{GS}^2$ [kgm <sup>-1</sup> s <sup>-2</sup> ]	0,456	0,172	0,028	0,110

**Tableau 2 :** Variation de  $\rho_G$  et du terme en  $\rho_G V_{GS}^2$  pour les différents gaz et pressions testés

*α) Mesure de la perte de charge et de la rétention liquide*

La perte de charge est mesurée par un capteur de pression différentielle représenté Figure 2. Les deux branches du capteur arrivant à une même hauteur  $Z_C$  (Figure 2b), la différence de pression mesurée vaut :

$$\Delta P_{\text{mesurée}} = (P_H - P_B) + \rho_L g(H_H + H_B) = P_H - P_B + \rho_L gH \quad \text{Equation 5A.10}$$



**Figure 2 :** Montage du capteur de pression

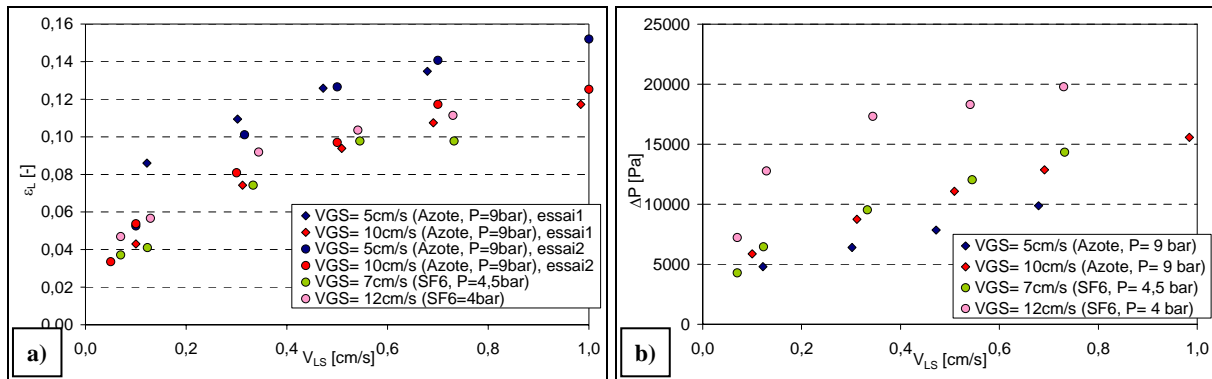
Dans le cas *diphase*, la hauteur hydrostatique comprend du liquide et du gaz, l'expression de la  $\Delta P$  mesurée est la suivante :

$$\Delta P_{\text{mesurée}} = \Delta P_{\text{frottement}} + (1 - \beta_L)(\rho_L - \rho_G)gH \quad \text{Equation 5A.11}$$

Dans le cas d'un gaz à faible densité,  $\rho_G$  peut être négligée devant  $\rho_L$ . La valeur de la perte de pression par frottement nécessite donc la connaissance de la rétention liquide dans la colonne. Cette dernière est mesurée par la méthode volumétrique grâce à deux vannes à fermeture rapide situées en tête et pied de réacteur (chapitre II, paragraphe 4.2 f)).

La Figure 3 présente l'évolution de la rétention liquide et de la perte de charge par frottement avec la vitesse superficielle de liquide pour différentes séries d'essais menées en écoulement ruisselant. Les mesures de rétention liquide sont tout à fait répétables, l'écart étant de l'ordre de 5%. Pour  $\Delta P$ , on estime l'incertitude de mesure à 1%.

Logiquement, la rétention liquide et la perte de charge augmentent quand la vitesse superficielle de liquide augmente. A  $V_{LS}$  donnée, la rétention liquide diminue lorsque la vitesse superficielle de gaz augmente. Cette diminution de la section de passage du liquide à même débit de liquide conduit à des vitesses locale de liquide accrues et donc à une perte de charge supérieure. On note aussi ici un effet important de la densité du gaz sur la rétention de liquide et la perte de charge (comparaison  $SF_6/N_2$ ) : une augmentation de  $\rho_G$  conduit à un débit massique de gaz plus élevé, et donc à une diminution de  $\varepsilon_L$  et une augmentation de  $\Delta P$ .



**Figure 3 :** Evolution de a)  $\varepsilon_L$  et b)  $\Delta P$  avec  $V_{LS}$

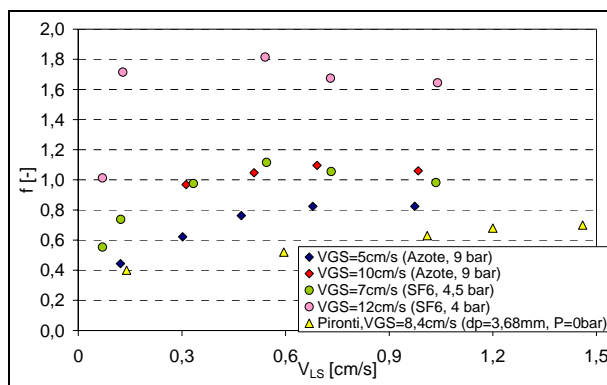
### *$\beta$ ) Détermination du taux de mouillage*

A partir des données précédentes, le taux de mouillage a pu être calculé en utilisant l'expression 5A.8. La Figure 4 présente l'évolution de  $f$  avec la vitesse superficielle de liquide. Le taux de mouillage augmente avec la vitesse superficielle de liquide à vitesse superficielle de gaz donnée. Cette tendance est en accord avec la plupart des corrélations de la littérature. On constate également que  $f$  croît avec la vitesse superficielle de gaz. Ces résultats paraissent logiques si l'on considère que quand la vitesse de gaz augmente, la contrainte exercée par ce dernier sur le liquide est plus forte, le liquide est mieux réparti (le film est écrasé) et donc le taux de mouillage augmente.

En revanche, plusieurs valeurs de  $f$  sont supérieures, et même parfois très largement, à 1, ce qui est physiquement impossible. Notons que Pironti et coll. obtiennent des valeurs plus faibles et toujours inférieures à 1 dans la même gamme de vitesses, mais pour le système air-eau à pression atmosphérique. Plus la vitesse de gaz et la pression sont élevées, moins les



prévisions du modèle sont physiques. L'effet du gaz est donc mal pris en compte dans cette représentation, notamment le fait de considérer les contraintes liquide-solide égales en lit noyé et en écoulement ruisselant conduit à sous estimer l'influence du gaz sur  $\tau_{LS}$ . Il est en effet probable que l'augmentation de l'écoulement de gaz modifie la tortuosité de l'écoulement de liquide et donc la contrainte de cisaillement  $\tau_{LS}$  à iso  $v_L^*$ .



**Figure 4 :** Evolution du taux de mouillage (calculé selon Pironti) avec la vitesse de liquide à différentes vitesses et pressions de gaz

### 1.3. Limites des modèles simplifiés

Ces données ont permis d'estimer la pertinence de la méthode par mesure des gradients de pression. Les mêmes tendances que celles relevées dans la littérature sont observées, mais les valeurs obtenues aux fortes vitesses et/ou densités de gaz sont aberrantes. En plus de la sensibilité aux différentes mesures, ces résultats soulèvent un problème de fond quant à la validité du modèle proposé par Pironti et coll. En effet, l'expression de  $f$  proposée qui suppose l'égalité des contraintes à même  $v_L^*$ , en lit noyé ou partiellement mouillé, n'est pas satisfaisante car elle revient à considérer la vitesse interstitielle comme la seule caractéristique de la friction exercée par l'écoulement liquide. On a donc cherché une nouvelle relation entre  $f$  et  $\Delta P$  en partant de la définition rigoureuse de  $f$ .

## 2. Nouvelle approche pour le calcul du taux de mouillage

### 2.1. Description du modèle

Comme nous venons de le voir, l'expression du taux de mouillage comme un rapport de forces, telle que l'a proposée Pironti et coll., n'est pas satisfaisante. L'objectif ici est donc de relier le gradient de pression diphasique au taux de mouillage mais en utilisant la définition vraie de  $f$ , c'est-à-dire le rapport entre la surface externe mouillée et la surface externe du catalyseur :

$$f = \frac{a_{LS}}{a} \quad \text{Equation 5A.12}$$

Les bilans de quantité de mouvement du liquide et du gaz en écoulement diphasique (équations 5A.5 et 5A.6) sont repris, mais exploités différemment. Dans ces bilans apparaissent les contraintes interfaciales  $\tau_{LS}$  et  $\tau_{GS}$  qui correspondent aux frottements liquide-solide et gaz-solide. Des lois de fermeture sont donc nécessaires pour exprimer ces contraintes en fonction des paramètres opératoires. Une fois ces deux lois de fermeture établies, le modèle peut être résolu pour relier le taux de mouillage au gradient de pression et à la rétention liquide.

#### a) Modélisation des contraintes liquide-solide et gaz-solide.

Plaçons nous dans le cas d'une conduite verticale en mouillage partiel. La force de friction liquide-solide par unité de volume de liquide peut s'exprimer selon :

$$f_{LS} = \underbrace{\frac{j_L^{lam} \mu_L}{R_H^2} v_L^*}_{\text{terme laminaire}} + \underbrace{\frac{1}{2} j_L^{turb} \rho_L v_L^{*2} \frac{S_L}{V_L}}_{\text{terme turbulent}} \quad \text{Equation 5A.13}$$

Dans cette relation apparaît le rayon hydraulique qui correspond au volume de liquide sur la surface mouillée par le liquide :

$$R_H = \frac{V_L}{S_L} \text{ avec } \begin{cases} S_L = S_p f \\ V_L = V_R \varepsilon_L = \frac{V_p \varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_B)} \\ a_p = \frac{S_p}{V_p} \end{cases}$$

$$\text{Finalement : } R_H = \frac{V_L}{S_L} = \frac{V_p \cdot \varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_B) f \cdot S_p} = \frac{\varepsilon_L}{(1 - \varepsilon_B) f \cdot a_p} = \frac{\varepsilon_L \cdot d_p}{6(1 - \varepsilon_B) f} \quad \text{Equation 5A.14}$$

Dans cette expression,  $\varepsilon_L$  correspond à la rétention dynamique et le rayon hydraulique est exprimé pour une particule sphérique.

En exprimant la vitesse interstitielle  $v_L^*$  en fonction de la vitesse superficielle  $V_{LS}$  et en utilisant la relation précédente donnant  $R_H$ , l'expression de  $f_{LS}$  devient :

$$f_{LS} = \frac{j_L^{\text{lam}} \mu_L (1 - \varepsilon_B)^2 \times f^2}{\varepsilon_L^2} \frac{36}{d_p^2} \frac{V_{LS}}{\varepsilon_L} + \frac{1}{2} j_L^{\text{turb}} \rho_L \frac{6f(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_L d_p} \left( \frac{V_{LS}}{\varepsilon_L} \right)^2 \quad \text{Equation 5A.15}$$

$$\text{avec } V_{LS} = v_L^* \varepsilon_L$$

L'expression ci-dessus a été établie pour une conduite verticale. Pour tenir compte de la tortuosité du lit, il faut faire quelques ajustements empiriques. Les coefficients  $A_L$  et  $B_L$  de la loi d'Ergun sont identifiés en écoulement monophasique.

$$\begin{cases} j_L^{\text{lam}} \rightarrow A_L / 36 \\ j_L^{\text{turb}} \rightarrow B_L / 3 \end{cases}$$

Connaissant la relation qui lie  $f_{LS}$  et  $\tau_{LS}$ , établissons l'expression de la contrainte liquide-solide :

$$\tau_{LS} = f_{LS} \frac{V_L}{S_L} = f_{LS} \frac{\varepsilon_L d_p}{6(1 - \varepsilon_B) f} \quad \text{Equation 5A.16}$$

$$\tau_{LS} = \frac{A_L}{6} \frac{\mu_L (1 - \varepsilon_B) f}{\varepsilon_L^2 d_p} V_{LS} + \frac{B_L}{6} \rho_L \frac{1}{\varepsilon_L^2} V_{LS}^2 \quad \text{Equation 5A.17}$$

A  $v_L^*$  fixée, l'expression du terme laminaire de  $\tau_{LS}$  est fonction du rapport  $f / \varepsilon_L$  ; la définition de  $f$  proposée par Pironti et coll. est donc difficilement justifiable lorsque le terme laminaire a un poids important, ce qui est vraisemblablement le cas dans les écoulements ruisselants. Par contre, si le terme turbulent est largement prépondérant, la définition proposée par Pironti sera moins erronée.

Le même raisonnement sur le gaz permet d'établir l'expression de la contrainte gaz-solide, tout ce qui n'est pas mouillé par le liquide étant en contact avec le gaz :

$$\tau_{GS} = \frac{A_G}{6} \frac{\mu_G (1 - \varepsilon_B)(1 - f)}{\varepsilon_G^2 \cdot d_p} V_{GS} + \frac{B_G}{6} \rho_G \frac{1}{\varepsilon_G^2} V_{GS}^2 \quad \text{Equation 5A.18}$$

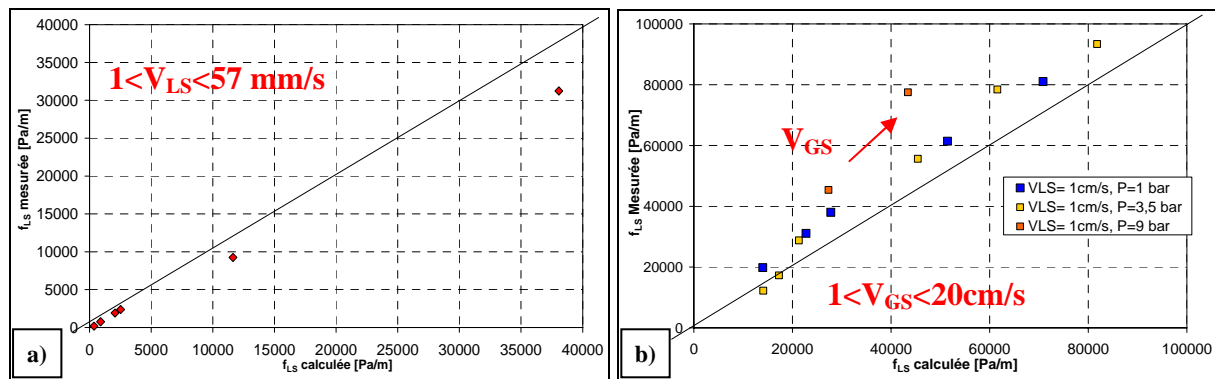
Attou et coll [1999] et Iliuta et Larachi [1999] ont proposé une loi de fermeture similaire pour la force de friction liquide-solide. L'IFP [Boyer et Ferschneider, 2003] a validé cette relation en régime à bulles.

#### b) Validation de la force de friction liquide-solide

Les données expérimentales présentées précédemment sont reprises. Elles sont complétées par des données IFP, obtenues sur la même maquette, pour d'autres systèmes fluide-solide. Les valeurs des paramètres d'Ergun en monophasique restent identiques. Les expressions des contraintes établies précédemment sont valables en écoulements monophasiques (avec  $f=1$ ,  $\varepsilon_L=\varepsilon_B$  pour le liquide et  $\varepsilon_G=\varepsilon_B$  pour le gaz) et en écoulement diphasique en conditions de mouillage total ( $f=1$ ). Ces deux cas permettront la validation de l'expression de la force de friction.

Les valeurs expérimentales des forces de friction liquide-solide sont obtenues à partir des mesures de gradients de pression  $\Delta P$  selon l'expression 5A.19 et comparées aux valeurs calculées par le modèle de force de friction liquide-solide 5A.15, pour les cas monophasique (Figure 5a) et diphasique à mouillage total ( $V_{LS}=1\text{cm/s}$ , Figure 5b). Rappelons que d'après la bibliographie, la frontière du mouillage total est comprise entre  $4 \leq V_{LS} \leq 10\text{mm/s}$ .

$$f_{LS}^{\text{mes}} = \left( -\frac{\Delta P}{L} + \beta_L \rho_L g + (1 - \beta_L) \rho_G g \right) \left( \frac{1}{\beta_L} \right) \quad \text{Equation 5A.19}$$



**Figure 5 :** Comparaison des  $f_{LS}$  mesurées et calculées a) en lit noyé de liquide et b) en lit ruisselant

En lit noyé de liquide, le modèle représente relativement bien la force de friction liquide-solide, surestimant légèrement les frottements dans la gamme de vitesse qui nous intéresse en écoulement ruisselant ( $1 < V_{LS} < 10$  mm/s). Cet écart peut être dû aux poches de gaz piégées dans la colonne qui faussent quelque peu la mesure. Par contre, en écoulement diphasique en condition probable de mouillage total, une déviation plus importante apparaît. Lorsque la vitesse de gaz augmente, l'écart entre les valeurs mesurées et calculées augmente, le modèle sous-estimant la valeur de  $f_{LS}$ . Il est donc indispensable de prendre en compte l'influence du gaz sur le frottement liquide-solide.

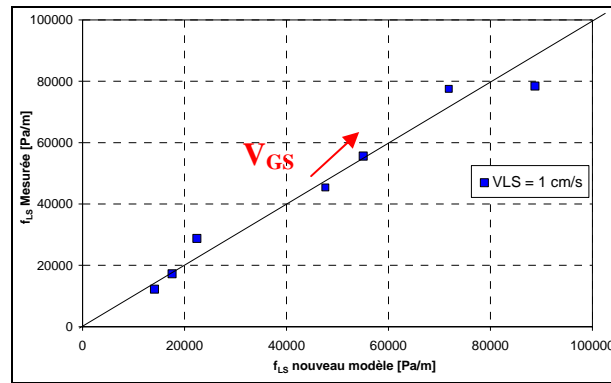
L'effet du gaz sur le film liquide est d'autant plus important qu'on augmente la pression, donc la masse volumique du gaz. Comparons les séries de mesures présentées sur la Figure 5b ; la seule différence entre les trois conditions de mesure est la pression de fonctionnement : respectivement de bas en haut 1 ; 3,5 et 9 bar relatif. On constate bien que plus la pression est élevée et plus l'écart entre les  $f_{LS}$  calculées et mesurées est grand, ce qui confirme que non seulement la vitesse du gaz mais aussi sa masse volumique ont un effet sensible sur la friction qu'exerce le liquide sur le solide et certainement sur la forme du film liquide.

Afin de prendre en compte l'effet de la quantité de mouvement du gaz sur la tortuosité du film liquide, la force de friction liquide-solide est multipliée par un terme de type  $(1 + \Phi \rho_G V_{GS}^2)$  ou  $\Phi$  est un paramètre à identifier dépendant de la géométrie du lit. L'expression de  $f_{LS}$  devient :

$$f_{LS} = \left[ 183,2 \frac{\mu_L (1 - \varepsilon_B)^2 f^2}{\varepsilon_L^3 d_p^2} V_{LS} + 1,12 \cdot \rho_L \frac{(1 - \varepsilon_B) f \rho_L}{\varepsilon_L^3 d_p} V_{LS}^2 \right] (1 + \Phi \rho_G V_{SG}^2) \quad \text{Equation 5A.20}$$

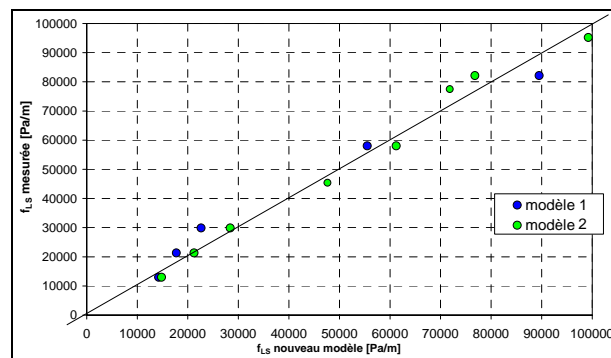
La valeur de  $\Phi$  est identifiée à partir des essais à  $V_{LS} > 0,8$  cm/s, où le mouillage est supposé total et donc sans influence sur la valeur de  $f_{LS}$ . La valeur optimale de  $\Phi$  est  $2,48 \cdot 10^{-4}$  SI. Cette valeur a été identifiée pour trois séries d'essais en azote, à des pressions de fonctionnement différentes ( $P=1$  bar relatif,  $P=3,5$  bar relatif et  $P=9$  bar relatif). Un exemple de résultats est présenté Figure 6, pour une pression de 3,5 bar relatif. L'effet de l'énergie cinétique du gaz est très importante et permet de bien ajuster le modèle aux valeurs mesurées.

Ces résultats remettent encore une fois en cause la définition de  $f$  proposée par Pironti. En effet, si la vitesse de gaz a un effet notable sur la force de friction liquide-solide en lit ruisselant, les contraintes liquide-solide en lit noyé et lit arrosé à même vitesse interstitielle de liquide ne peuvent pas être égales.



**Figure 6 :** Comparaison des  $f_{LS}$  mesurées et calculées par le nouveau modèle en lit ruisselant ( $P=3,5$  bar)

L'effet du gaz sur le film liquide a donc été mis en évidence et pris en compte par un terme en  $(1 + \Phi \rho_G V_{SG}^2)$ . Mais, même si la correction est satisfaisante, elle n'est pas parfaite. D'autres facteurs correctifs ont été testés, avec moins de sens physique, mais qui améliorent légèrement la concordance entre les  $f_{LS}$  mesurées et calculées (Figure 7).



**Figure 7 :** Comparaison des  $f_{LS}$  mesurées et calculées pour différents facteurs de correction

	<i>Correction</i>	<i>paramètres</i>
<b>Modèle 1</b>	$(1 + \Phi \rho_G V_{GS}^2)$	$\Phi = 2,48 \cdot 10^{-4}$ SI
<b>Modèle 2</b>	$(\Phi_1 + \Phi_2 \rho_G V_{GS} + \Phi_3 \rho_G V_{GS}^2 + \Phi_4 \rho_G V_{GS}^3)$	$\Phi_1 = 1,233$ SI; $\Phi_2 = 0,016$ SI; $\Phi_3 = -1,68 \cdot 10^{-3}$ SI ; $\Phi_4 = 4,2 \cdot 10^{-4}$ SI

**Tableau 3 :** Les différents facteurs de correction de la force de friction liquide-solide

En passant de la correction 1 à la correction 2, la précision sur  $f_{LS}$  (moyenne des écarts entre la valeur mesurée et calculée par le modèle) passe respectivement de 19 à 8%. Nous verrons par la suite l'influence qu'a cette amélioration de la prédiction sur le taux de mouillage.

c) Calcul du taux de mouillage

A partir des bilans de quantité de mouvement (5A.5 et 5A.6) déjà établis (les  $\tau_{GL}$  se simplifiant) et des lois de fermeture 5A.18 et 5A.20, l'expression de  $f$  est la suivante:

$$\begin{aligned}
 & -f^2.L.a \left[ \alpha_G \frac{\mu_G V_{GS}}{(\varepsilon_B - \varepsilon_L)^2} + \alpha_L \frac{\mu_L V_{LS}}{\varepsilon_L^2} \Lambda \right] \\
 & + f.L.a \left[ 2\alpha_G \frac{\mu_G V_{GS}}{(\varepsilon_B - \varepsilon_L)^2} + \frac{B_G}{6} \left( \frac{\rho_G V_{GS}^2}{(\varepsilon_B - \varepsilon_L)^2} \right) - \frac{B_L}{6} \left( \frac{\rho_L V_{LS}^2}{\varepsilon_L^2} \right) \Lambda \right] \\
 & = L.a \left[ \alpha_G \frac{\mu_G V_{GS}}{(\varepsilon_B - \varepsilon_L)^2} + \frac{B_G}{6} \left( \frac{\rho_G V_{GS}^2}{(\varepsilon_B - \varepsilon_L)^2} \right) \right] - \varepsilon_B \Delta P_{2\varphi} - gL((\varepsilon_B - \varepsilon_L)\rho_G + \varepsilon_L\rho_L)
 \end{aligned}
 \tag{Equation 5A.21}$$

Avec  $\Lambda = (1 + \Phi \rho_G V_{GS}^2)$  ou autres corrections proposées

$$\text{Et } \alpha_{\text{fluide}} = \frac{A_{\text{fluide}} (1 - \varepsilon_B)}{6 d_p}, \quad a_{GS} = (1 - f).a, \quad a_{LS} = f.a, \quad a = \frac{6}{d_p} (1 - \varepsilon_B)$$

L'expression liant  $f$  aux paramètres opératoires est une équation du second degré. Cette deuxième approche a l'avantage d'utiliser la définition rigoureuse de  $f$ . En revanche, elle met en jeu des lois de fermeture pour représenter les contraintes liquide-solide et gaz-solide, dont les paramètres sont à identifier et ne peuvent être validés qu'en condition de mouillage total.

✓ Remarque :

L'équation 5A.21 est sensible à la précision de la rétention liquide. En effet, une variation de 10% de la rétention conduit à une augmentation de 13% du taux de mouillage. Un soin tout particulier doit donc être apporté à cette mesure. Une bonne estimation des vitesses de liquide et de gaz est également très importante.

## 2.2. Exploitation des données avec le nouveau modèle - détermination du taux de mouillage

Le taux de mouillage a été évalué par l'expression 5A.21 sur les différentes séries de mesures déjà présentées (Figure 8). Avec la première correction (modèle 1), pour l'azote, les valeurs de  $f$  restent élevées et de façon surprenante supérieures à 1 lorsque  $V_{GS}$  est égale à 5 cm/s - avec ici apparemment un effet négatif du gaz (Figure 8a). Cette correction ne semble donc pas adaptée pour représenter l'influence de l'écoulement du gaz sur le développement du

film liquide. Par contre, les taux de mouillage sont beaucoup plus cohérents avec la correction 2 (Figure 8b), même si les résultats obtenus avec le  $\text{SF}_6$  restent peu physiques. La correction 2 améliore nettement la prédiction de  $f_{LS}$ . Cette amélioration de 10% joue fortement sur le taux de mouillage, puisque par exemple pour  $V_{GS}=5\text{cm/s}$ , on observe une différence moyenne sur  $f$  de 22% ! Ce résultat montre la forte sensibilité de la mesure de  $f$  à la précision de la loi de  $f_{LS}$ . Or, il est admis qu'aucune loi de prédiction de  $f_{LS}$  présentée dans la littérature n'a une précision inférieure à  $\pm 20\%$ . C'est donc une limitation forte de cette méthode.

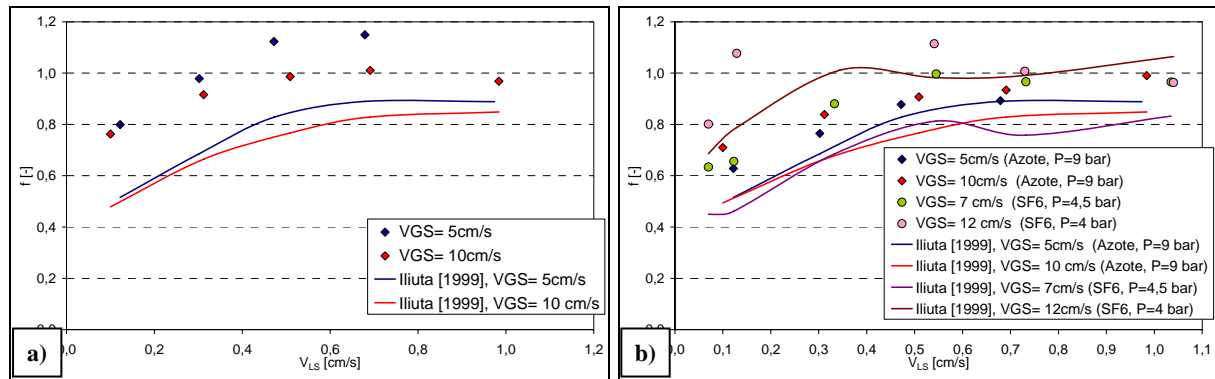
Trois pistes peuvent être envisagées pour expliquer cet échec relatif. D'une part, l'expression de la contrainte gaz-solide ne peut être validée en écoulement diphasique (impossible d'avoir à la fois  $f=0$  et du liquide), alors que son poids est relativement important aux fortes vitesses de gaz. D'autre part, la correction apportée au modèle de friction liquide-solide à des vitesses de liquide élevées pour lesquelles le mouillage est total n'est pas forcément valable aux faibles vitesses où l'on rencontre un mouillage partiel. Enfin, et surtout, l'interaction gaz-liquide n'est pas représentée de manière suffisamment satisfaisante alors qu'elle a un impact important sur le gradient de vitesse du mince film liquide.

Confronter les résultats ainsi obtenus à la relation d'Iliuta et Larachi [1999] est intéressant puisque les deux approches sont basées sur le même principe de modélisation des contraintes  $\tau_{LS}$  et  $\tau_{GS}$ , mais cette dernière considère en plus une discontinuité de la contrainte à l'interface gaz-liquide représentée par  $\tau_{i,L}=f_s.\tau_{i,G}$ . Ce saut à l'interface soulève tout de même des questions puisque les contraintes  $y$  sont théoriquement égales.

Dans le cas de l'azote, l'écart entre les deux relations (modèle 2 / Iliuta et Larachi) est faible à débit de gaz modéré (voir Figure 8 à  $V_{GS}=5\text{cm/s}$ ). Par contre, à forte vitesse superficielle de gaz une différence de 15% est observée. La prise en compte des effets à l'interface semble donc importante et reste à optimiser. Cependant, avec  $\text{SF}_6$ , le modèle de Iliuta et Larachi, conduit à une évolution non monotone de  $f$  avec  $V_{LS}$  peu plausible, même si les valeurs de  $f$  restent inférieures ou égales à 1.

Si aucune correction empirique en mouillage total n'est a priori nécessaire pour prendre en compte l'effet du gaz sur  $\tau_{LS}$ , le modèle d'Iliuta et Larachi requiert par contre une loi de représentation de l'interaction liquide-gaz  $f_s$ , obtenue par corrélation neuronale à partir d'une large base de données.





**Figure 8 : Détermination de  $f$  à partir du nouveau modèle, comparaison des corrections a) 1 et b) 2**

## Conclusions

Pour sa simplicité d'utilisation, cette méthode basée sur des mesures de pression et de rétention liquide semblait très intéressante. Mais nous avons montré que sa mise en œuvre est loin d'être triviale. Le modèle simplifié proposé par Pironti n'est pas satisfaisant car il ne prend pas en compte l'effet du gaz sur l'écoulement du liquide. Une approche plus rigoureuse, basée sur la modélisation des contraintes gaz-solide et liquide-solide, est nécessaire et a été ici proposée.

Les différentes tentatives d'intégrer l'effet du gaz dans les lois de fermeture  $\tau_{LS}$  ont montré une grande sensibilité des résultats à ce paramètre et ont permis d'améliorer la cohérence des valeurs de taux de mouillage calculées. Cependant, quelques valeurs de  $f$  correspondant à l'énergie cinétique de gaz la plus élevée ( $\text{SF}_6$  à 4 bar relatif,  $V_{GS}=12\text{cm/s}$ ) restent supérieures de 10% à 1, montrant qu'un effort supplémentaire est nécessaire soit au niveau expérimental sur la précision des mesures, soit plus probablement au niveau théorique pour mieux représenter les lois de fermetures  $\tau_{LS}$  et  $\tau_{GS}$ . On peut donc s'interroger sur le fondement de cette méthode dès que l'influence du gaz à mouillage total n'est pas parfaitement prise en compte par le « modèle », la tortuosité étant très délicate à prédire.



## PARTIE B : Détermination du taux de mouillage par traçage

---

Comme nous l'avons vu chapitre 1, en dehors des techniques d'imagerie souvent lourdes à mettre en œuvre, il n'existe pas de méthode directe de détermination du taux de mouillage  $f$ , et la méthode par mesure de  $\Delta P$  paraît encore très discutable.

Le taux de mouillage modifiant les transferts externes, mais aussi internes au grain de catalyseur, la technique la plus couramment utilisée pour mesurer  $f$  est le traçage de la phase liquide à partir duquel on détermine une diffusivité apparente en condition de mouillage partiel, que l'on relie ensuite de façon empirique à  $f$ .

L'objectif ici est de déterminer  $f$  à partir de signaux de traçage expérimentaux (DTS) sans limiter l'approche aux relations basées sur les moments des signaux et sans utiliser de règles heuristiques liant le taux de mouillage et le rapport des diffusivités observées :  $(D_{e0})_{app}$  en mouillage partiel/ $(D_{e0})$  effective en mouillage total. La réponse du réacteur à lit ruisselant à une injection de traceur doit être calculée en développant un modèle décrivant précisément la diffusion dans les grains partiellement mouillés : le traceur ne pénètre que par une fraction de la surface externe et diffuse ensuite dans le grain selon les deux directions : radiale et angulaire. Le modèle proposé par Ramachandran et coll. [1986] doit être repris et enrichi en intégrant les termes de dispersion axiale et d'adsorption. Un gros effort est nécessaire pour

mettre au point une méthode de résolution performante pour le calcul de la fonction de transfert.

Ce modèle est avant tout destiné à déterminer le taux de mouillage à partir de signaux de concentration, mais également à mener une étude de sensibilité pour mieux comprendre l'impact des différents paramètres sur la forme des signaux de sortie : taux de mouillage bien sûr, mais aussi nombre de Biot ou encore nombre de Peclet. Ces derniers paramètres peuvent en effet directement influencer la valeur calculée du taux de mouillage. Ce modèle permettra également de confronter les diverses relations intuitives proposées dans la littérature liant  $f$  au rapport des diffusivités identifiées en lit arrosé et en lit noyé comme on l'a vu au chapitre 1.

## 1. Méthodes de détermination de $f$ à partir de signaux de traçage

### 1.1. Principe

Dans le travail qui suit, deux approches sont proposées :

la première considère une diffusion 2D dans le grain de catalyseur et conduit, à partir des signaux de traçage d'entrée et de sortie et de différents paramètres, à une détermination directe du taux de mouillage par identification paramétrique de  $f$  et  $\varepsilon_L$ . Cette approche nécessite cependant une détermination préalable de la diffusivité qui est obtenue à partir de traçage en mouillage total en lit noyé. Par la suite, cette approche sera appelée  $IP_{\text{mouillage partiel}}$ .

Pour la seconde approche, en considérant que le taux de mouillage joue uniquement sur la diffusivité apparente et connaissant les relations proposées dans la littérature liant  $f$  à la diffusivité effective  $D_{e0}$  (en grain totalement mouillé) et la diffusivité apparente  $(D_{e0})_{app}$

( $f = \frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}$  ou  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$ ), on peut déduire  $f$ . Deux méthodes permettent de déterminer

$(D_{e0})_{app}$  à partir des signaux de traçage :

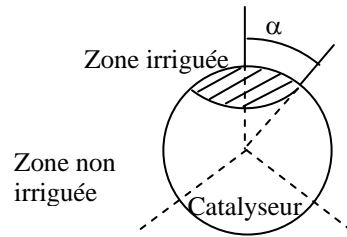
- la méthode des moments (MM), pour laquelle on connaît les expressions théoriques du temps de séjour (moment d'ordre 1) et de la variance (moment centré d'ordre 2) ;
- une méthode d'identification paramétrique où cette fois c'est  $(D_{e0})_{app\_IP}$  et  $\varepsilon_L$  qui sont déterminés et que l'on nommera  $IP_{\text{mouillage total}}$ .

## 1.2. Modèle de réacteur en mouillage partiel

### a) Hypothèses

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- modèle d'écoulement de type piston-dispersion pour le liquide,
- particules sphériques,
- pores du catalyseur remplis de liquide (donc mouillage interne  $f_i=1$ ),
- évaporation du traceur négligeable,
- équilibre d'adsorption du traceur linéaire et instantané,
- surface de la particule divisée en deux parties : une zone irriguée par le liquide associée à un angle de recouvrement  $\alpha$  ( $0 \leq \theta \leq \alpha$ ) et une zone en contact direct avec le gaz ( $\alpha \leq \theta \leq \pi$ ) pour laquelle on considère que le flux interfacial de traceur est nul,
- diffusivité identique dans les directions radiale et angulaire (isotropie).



$$\text{avec } f = \frac{1 - \cos \alpha}{2}$$

Les cinq premières hypothèses sont tout à fait classiques pour un modèle de lit fixe avec des particules poreuses. L'originalité de ce modèle vient du fait que l'on considère la surface externe des grains comme partiellement mouillée et que l'on tient compte de cette hétérogénéité dans le bilan matière (diffusion bidimensionnelle).

### b) Equation de bilan dans le grain

Le grain de solide est considéré comme une sphère à l'intérieur de laquelle le transport du traceur a lieu par diffusion radiale et angulaire. Le bilan matière en traceur dans le volume élémentaire  $2\pi r^2 \sin(\theta) dr d\theta$  peut s'écrire :

$$(\epsilon_i + \rho_s(1 - \epsilon_i)K_{ad}) \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{e0} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial C_i}{\partial \theta} \right) \right) \quad \text{Equation 5B.1}$$

avec les conditions aux limites :

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left( r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = 0 \quad (\text{le centre du grain n'est ni un puits ni une source de traceur}) \quad \text{Equation 5B.2}$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial \theta} = 0 \quad \theta = 0, \pi \quad (\text{axisymétrie}) \quad \text{Equation 5B.3}$$

$$r = r_p \quad \begin{cases} -D_{e0} \frac{\partial C_i}{\partial r} = k_{LS}(C_i - C_L) & 0 \leq \theta \leq \alpha \quad (\text{flux au niveau de la surface mouillée}) \\ \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0 & \alpha \leq \theta \leq \pi \quad (\text{pas de flux au niveau de la zone sèche}) \end{cases} \quad \text{Equation 5B.4}$$

✓ Solution générale

Après application de la transformation de Laplace (pour une impulsion ou un échelon positif de traceur), l'équation 5B.1 devient :

$$\omega s \overline{C_i} = D_{e0} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial \theta} \right) \right)$$

en posant  $\omega = (\varepsilon_i + \rho_s(1 - \varepsilon_i)K_{ad})$ .

En utilisant les variables adimensionnelles  $\eta = r/r_p$  et  $\tau_D = \frac{\omega r_p^2}{D_{e0}}$ , on obtient :

$$\tau_D s \overline{C_i} \eta^2 = \eta^2 \frac{\partial^2 \overline{C_i}}{\partial \eta^2} + 2\eta \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial \eta} + \frac{\partial^2 \overline{C_i}}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial \theta} \quad \text{Equation 5B.5}$$

On cherche une solution de la forme  $\overline{C_i} = q(\eta)g(\theta)h(x)$ , avec  $x$  la position adimensionnelle dans le réacteur ( $C_L = F(x)$ ). La résolution de l'équation 5B.5 conduit à la solution générale [Jenson et Jeffreys, 1977 ; Rice et Do, 1995] :

$$\overline{C_i} = h(x) \sum_{n=0}^{\infty} \eta^{-1/2} \left[ \alpha_n \times I_{n+1/2}(\sqrt{\tau_D s} \eta) + \beta_n \times I_{-(n+1/2)}(\sqrt{\tau_D s} \eta) \right] P_n(\cos \theta) \quad \text{Equation 5B.6}$$

avec  $I_p$  fonction de Bessel d'ordre  $p$  et  $P_n$  polynôme de Legendre d'ordre  $n$  de première espèce. Il convient maintenant d'exprimer les conditions aux limites pour calculer  $\alpha_n$  et  $\beta_n$ .

✓ Expressions des conditions aux limites

- La *condition 5B.2* conduit ensuite à  $\beta_n=0 \forall n$  (cette condition correspondant aussi au fait que  $\overline{C_i}$  conserve une valeur finie en  $\eta = 0$ ).

- La *condition 5B.3* est vérifiée automatiquement car lors de la résolution de l'équation donnant  $g(\theta)$ , seule la solution physique a été conservée (la solution correspondant au polynôme de 2<sup>ème</sup> espèce, divergent en  $m=\cos(\theta)=1$  ou  $-1$ , a été éliminée [Jenson et Jeffreys, 1977]).

- La *condition 5B.4a* ( $0 \leq \theta \leq \alpha$ ) s'écrit :

$$h(x) \sum_{n=0}^{\infty} g_n \left( \frac{1}{Bi} + \frac{1}{\left( \sqrt{\tau_D s} \frac{I_{n+3/2}(\sqrt{\tau_D s})}{I_{n+1/2}(\sqrt{\tau_D s})} + n \right)} \right) P_n(\cos \theta) = \overline{C_L}(x) \quad \text{Equation 5B.7}$$

avec  $g_n = \alpha_n \left( \sqrt{\tau_D s} \times I_{n+3/2}(\sqrt{\tau_D s}) + n \times I_{n+1/2}(\sqrt{\tau_D s}) \right)$  et  $Bi = \frac{k_{LS} r_p}{D_{e0}}$

$$\text{D'où } h(x) = \overline{C_L}(x) \text{ et } \sum_{n=0}^{\infty} g_n \left( \frac{1}{Bi} + \frac{1}{\left( \sqrt{\tau_D s} \frac{I_{n+3/2}(\sqrt{\tau_D s})}{I_{n+1/2}(\sqrt{\tau_D s})} + n \right)} \right) P_n(\cos \theta) = 1 \quad (0 \leq \theta \leq \alpha)$$

- De même, la *condition 5B.4b* s'écrit :  $h(x) \sum_{n=0}^{\infty} g_n P_n(\cos \theta) = 0 \quad (\alpha \leq \theta \leq \pi)$  **Equation 5B.8**

On part des expressions des conditions aux limites établies précédemment en posant  $n=j-1$  et  $g'_j = g_{j-1}$  pour faciliter l'écriture de la matrice dans le programme Fortan. En utilisant la méthode des moindres carrés [Mills et Dudukovic, 1980], les conditions aux limites sont équivalentes à un système infini d'équations linéaires d'inconnues  $g'_j$  :

$$\sum_{j=1}^{\infty} g'_j A_{ij} = F_i \quad i = 1, \dots, \infty \quad \text{Equation 5B.9}$$

Le détail des expressions des  $A_{ij}$  et  $F_i$  est présenté en annexe 5B.1.

La résolution du système est bien sûr réalisée avec un nombre d'équations  $N$  fini, mais suffisamment grand pour ne plus influencer les résultats.

c) Equation de bilan dans le réacteur

Pour un modèle piston-dispersion, le bilan de matière transitoire dans une tranche de colonne d'épaisseur  $dz$  peut s'écrire :

$$-V_{LS} \frac{\partial C_L}{\partial z} + \varepsilon_L D_{ax} \frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2} - \frac{(1-\varepsilon_B)}{V_p} \int_0^\alpha 2\pi r_p^2 D_{e0} \frac{\partial C_i}{\partial r} \bigg|_{r=r_p} \sin \theta d\theta = \varepsilon_L \frac{\partial C_L}{\partial t} \quad \text{Equation 5B.10}$$

Après application de la transformée de Laplace et passage en variables adimensionnelles  $\tau = \frac{\varepsilon_L L}{V_{LS}}$ ,  $x = z/L$ , le bilan devient :

$$-\frac{d\overline{C_L}}{dx} + \frac{1}{Pe_L} \frac{d^2 \overline{C_L}}{dx^2} - \tau G(s) \overline{C_L} - \tau s \overline{C_L} = 0 \quad \text{Equation 5B.11}$$

où

$$\begin{aligned} G(s) \overline{C_L} &= \frac{(1-\varepsilon_B)}{V_p \varepsilon_L} \int_0^\alpha 2\pi r_p D_{e0} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial \eta} \bigg|_{\eta=1} \sin \theta d\theta \\ &= \frac{a_s D_{e0}}{\varepsilon_L r_p} \frac{1}{2} \overline{C_L} \sum_{j=1}^\infty g'_j T_{j-1}(\varepsilon) \end{aligned} \quad \text{Equation 5B.12}$$

$$\text{avec } T_{j-1}(\varepsilon) = \int_{\varepsilon}^1 P_{j-1}(m) dm \quad (m = \cos \theta, \varepsilon = \cos \alpha)$$

Les conditions aux limites du système fermé-fermé sont :

$$\overline{C_\varepsilon} = \overline{C_L}(0^+) - \frac{1}{Pe_L} \frac{d\overline{C_L}}{dx}(0^+) \quad (\text{fermé-fermé}) \quad \text{Equation 5B.13}$$

$$\frac{d\overline{C_L}}{dx}(1^-) = 0 \quad \text{Equation 5B.14}$$

La résolution de l'équation 5B.11 conduit alors à l'expression de la fonction de transfert du système :

$$F(x=1, s) = \frac{\overline{C_L}(x=1)}{\overline{C_\varepsilon}} = Pe_L \frac{U - V}{U^2 \exp(-V) - V^2 \exp(-U)} \quad \text{Equation 5B.15}$$

avec  $Pe_L - V = U$  et  $Pe_L - U = V$

$$\text{et } U = \frac{Pe_L}{2} + \frac{Pe_L}{2} \sqrt{1 + \frac{4\tau}{Pe_L} (G(s) + s)} \quad \text{et } V = \frac{Pe_L}{2} - \frac{Pe_L}{2} \sqrt{1 + \frac{4\tau}{Pe_L} (G(s) + s)} \quad \text{Equation 5B.16}$$



**Remarque :** Pour l'écoulement piston, la fonction de transfert s'écrit :

$$F(x = 1, s) = \exp\{-\tau(s + G(s))\}$$

### 1.3. Cas particulier du mouillage total

Le cas particulier du mouillage total est intéressant car il conduit à une expression analytique. Ce modèle, basé sur un flux de matière homogène sur toute la surface externe des particules et donc une diffusion uniquement radiale dans la particule, est le modèle classiquement utilisé pour interpréter les mesures de traçage en écoulement ruisselant (cf. chapitre I).

En reprenant l'expression 5B.1, l'équation suivante est obtenue pour le cas particulier du mouillage total :

$$(\varepsilon_i + \rho_s(1 - \varepsilon_i)K_{ad}) \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_{e0} \left( \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \right) \quad \text{Equation 5B.17}$$

Les *conditions aux limites* correspondent à la symétrie sphérique au centre du grain, et à une surface de catalyseur uniformément mouillée (cf. équations 1.6 et 1.7).

Une méthode de résolution mathématique identique à celle présentée précédemment conduit à l'équation 5B.18 à partir du bilan sur le grain :

$$\overline{C_i}(x, \eta) = \overline{C_L}(x) \eta^{-1/2} \frac{Bi.I_{1/2}(\sqrt{\tau_D s} \eta)}{\sqrt{\tau_D s}.I_{3/2}(\sqrt{\tau_D s}) + Bi.I_{1/2}(\sqrt{\tau_D s})} \quad \text{Equation 5B.18}$$

Puis le bilan sur le réacteur (équation 5B.10) conduit aux fonctions de transfert 5B.15 ou 5B.16 selon le cas considéré (piston ou piston avec dispersion axiale), mais avec cette fois :

$$G(s) = \frac{D_{e0} a_s}{\varepsilon_L r_p} \frac{\sqrt{\tau_D s} \times Bi.I_{3/2}(\sqrt{\tau_D s})}{\sqrt{\tau_D s}.I_{3/2}(\sqrt{\tau_D s}) + Bi.I_{1/2}(\sqrt{\tau_D s})} \quad \text{Equation 5B.19}$$

Cette solution analytique dans le domaine de Laplace est celle des modèles de traçage proposés par Colombo et coll. [1976] ou Mills et Dudukovic [1981]. Elle nous sera très utile par la suite.

#### 1.4. Identification paramétrique de $f$ ( $IP_{\text{mouillage partiel}}$ )

A partir du signal expérimental de concentration en entrée  $C_{\text{exp}}(z_1, t)$  et des différents paramètres  $p_i$  du modèle, le programme de résolution, écrit en Fortran, permet de déterminer les valeurs de la rétention liquide et du taux de mouillage représentant bien le signal de sortie  $C_{\text{exp}}(z_2, t)$ . L'identification paramétrique consiste à calculer la réponse du modèle  $C_{\text{théo}}(z_2, t)$  et à la comparer à la réponse expérimentale. La comparaison entre les deux réponses est effectuée à l'aide d'un critère d'écart quadratique :

$$\text{Crit}(\varepsilon_L, f) = \int_0^{\infty} [C_{\text{exp}}(z_2, t) - C_{\text{théo}}(z_2, t)]^2 dt \quad \text{Equation 5B.20}$$

A l'aide d'une méthode d'optimisation de type Gauss-Newton, les valeurs de  $\varepsilon_L$  et  $f$  minimisant le critère sont déterminées. Identifier simultanément rétention liquide et taux de mouillage permet de caler le moment d'ordre 1 et d'améliorer l'identification.

La fonction de transfert du système est connue uniquement dans le domaine de Laplace :

$$\overline{C}_{\text{théo}}(z_2, s) = F(s, p_i) \cdot \overline{C}_{\text{exp}}(z_1, s) \quad \text{avec } s = j2\pi f_{\text{req}} \quad \text{Equation 5B.21}$$

Cette relation est écrite dans le domaine de Fourier ( $s = j2\pi f_{\text{req}}$ ), à l'aide d'un algorithme de transformée de Fourier rapide (FFT : Fast Fourier Transform). Le théorème de Parseval donne alors l'expression du critère en fonction de la transformée de Fourier  $\overline{C}(j2\pi f_{\text{req}})$  :

$$\text{Crit}(\varepsilon_L, f) = \int_0^{\infty} [\overline{C}_{\text{exp}}(z_2, j2\pi f_{\text{req}}) - \overline{C}_{\text{théo}}(z_2, j2\pi f_{\text{req}})]^2 df_{\text{req}} \quad \text{Equation 5B.22}$$

Ce qui peut s'écrire en fonction des parties réelles et imaginaires de  $\overline{C}(j2\pi f_{\text{req}})$  et après discrétisation de la somme précédente :

$$\text{Crit}(\varepsilon_L, f) = \sum_j \{ (YR_{j,\text{exp}} - YR_{j,\text{théo}})^2 + (YI_{j,\text{exp}} - YI_{j,\text{théo}})^2 \} \quad \text{Equation 5B.23}$$

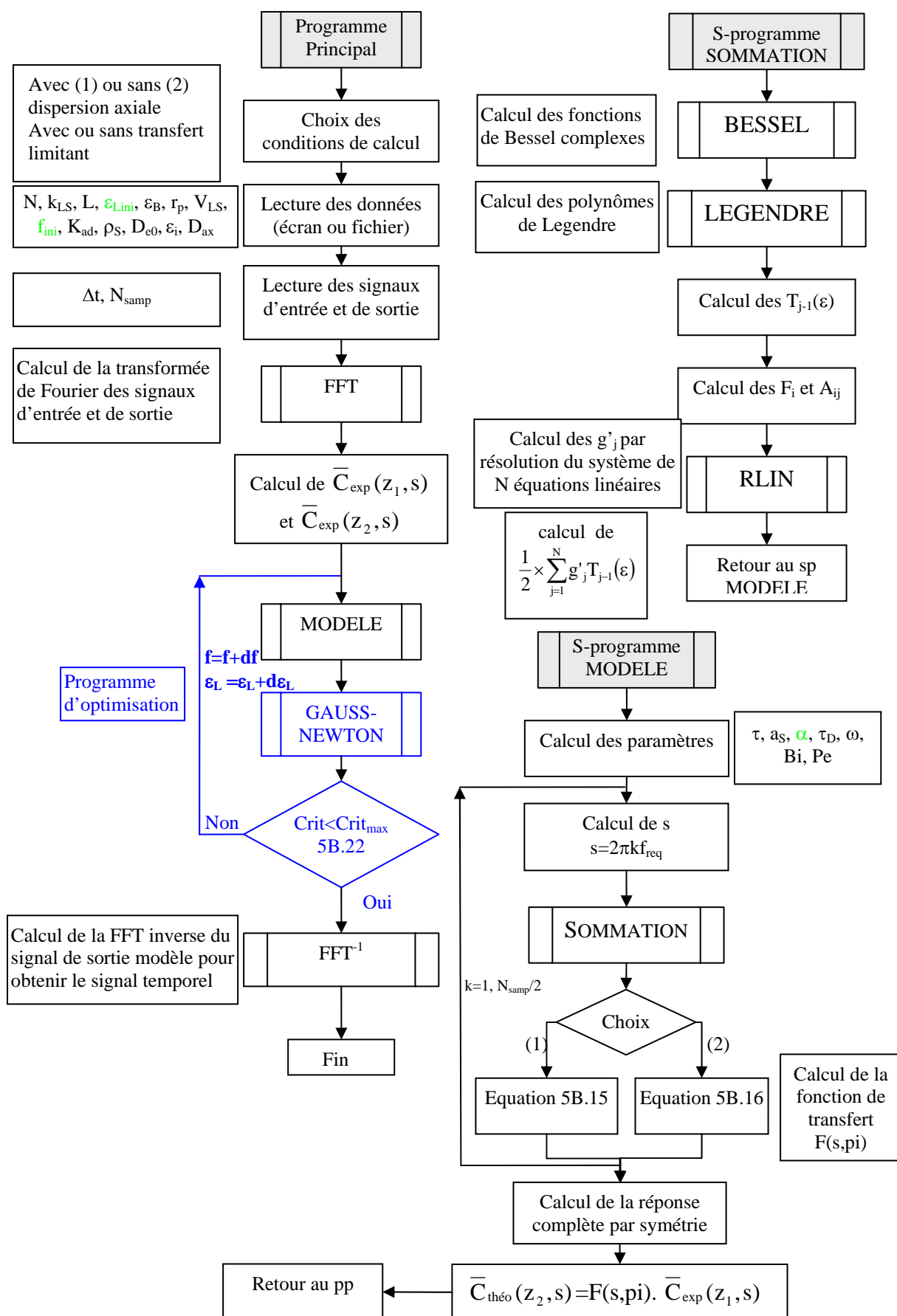
Avec  $YR_j = \text{Re}[\overline{C}(z_2, j2\pi f_{\text{req}})]$  et  $YI_j = \text{Im}[\overline{C}(z_2, j2\pi f_{\text{req}})]$

Pour réaliser l'identification paramétrique dans le domaine de Fourier, il faut donc :

- 1- Calculer les transformées de Fourier numériques (algorithme FFT) des concentrations expérimentales (Annexe 5B.2). A noter que la propriété de symétrie de la transformée de Fourier permet de limiter l'intervalle de calcul.
- 2- Calculer la réponse théorique  $\overline{C}_{\text{théo}}(z_2, j2\pi f_{\text{req}})$  à partir de l'équation 5B.21.
- 3- Rechercher les valeurs de  $\varepsilon_L$  et  $f$  qui minimisent le critère.
- 4- Après avoir identifié  $\varepsilon_L$  et  $f$ , et obtenu la réponse théorique correspondante dans le domaine de Fourier, il suffit d'inverser numériquement cette réponse pour avoir le signal temporel (FFT-inverse).

L'architecture du programme, détaillée sur l'organigramme page suivante (Figure 2), est donc la suivante :

- 1- La première étape consiste à choisir les conditions de calcul dans lesquelles l'utilisateur veut travailler.
- 2- Ensuite, les paramètres du modèle sont lus soit à l'écran, soit dans un fichier de données fourni par l'utilisateur.
- 3- Les signaux d'entrée et de sortie sont lus (le nombre de données  $N_{\text{samp}}$  doit être égal à  $2^n$  et l'intervalle d'échantillonnage  $\Delta t$  constant) et leurs transformées de Fourier calculées.
- 4- Les valeurs des paramètres à identifier étant initialisées, la réponse du système est calculée dans le domaine de Fourier pour  $s=2\pi j f_{\text{req}}$  avec  $j=1, N_{\text{samp}}/2$  et 
$$f_{\text{req}} = \frac{1}{\Delta t \cdot N_{\text{samp}}}.$$
- 5- La réponse complète en Fourier est reconstruite par symétrie.
- 6- Le critère 5B.23 est calculé.
- 7- Les valeurs des paramètres  $\varepsilon_L$  et  $f$  sont modifiées par l'algorithme de Gauss-Newton jusqu'à obtenir une valeur minimale du critère.
- 8- Enfin, la réponse temporelle est calculée.

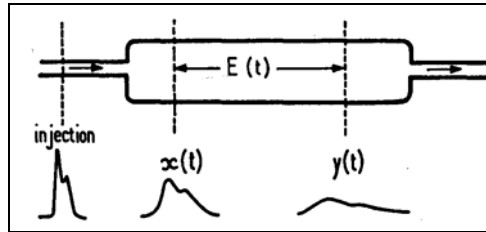


**Figure 1 : Organigramme du programme d'identification du taux de mouillage utilisant le modèle de mouillage partiel**

### 1.5. Détermination de $(D_{e0})_{app}$

#### a) Méthode des moments (MM)

La distribution des signaux de concentration de traceur en entrée ( $x(t)$ ) et en sortie ( $y(t)$ ) du réacteur permet de calculer facilement le temps de séjour et la variance de la DTS [Villermaux, 1993]. Cette méthode, dite des deux mesures, permet d'exploiter des mesures avec des formes d'injection quelconques ; elle a été proposée pour la première fois par Aris [1956].



**Figure 2 : Méthode des deux mesures d'après Villermaux, 1993**

- Le moment d'ordre 1  $\mu_{1,i}$  de la distribution  $E_i(t)$  du signal  $i$  s'écrit :

$$\mu_{1,i} = \tau_i = \int_0^{\infty} t E_i(t) dt \approx \frac{\sum t_k C_{i,k} \Delta t_k}{\sum C_{i,k} \Delta t_k} \quad \text{Equation 5B.24}$$

où  $\tau_i$  est le temps de séjour moyen du signal  $i$  (position moyenne de la distribution sur l'axe des temps).

- Le moment centré d'ordre 2  $\mu'_{2,i}$  s'écrit :

$$\mu'_{2,i} = \sigma_i^2 = \int_0^{\infty} (t - \tau_i)^2 E_i(t) dt \approx \frac{\sum t_k^2 C_{i,k} \Delta t_k}{\sum C_{i,k} \Delta t_k} - \tau_i^2 \quad \text{Equation 5B.25}$$

où  $\sigma_i^2$  est la variance du signal  $i$  qui caractérise l'étalement de ce signal autour de la moyenne.

- Le théorème de Van der Laan permet ensuite de déterminer le temps de séjour moyen  $\tau$  et la variance  $\sigma^2$  de la DTS  $E(t)$  du réacteur (entre les 2 points de mesure, Figure 2) à partir des expressions correspondantes relatives aux signaux de sortie et d'entrée,  $y(t)$  et  $x(t)$  :

$$\tau = \tau_y - \tau_x$$

$$\sigma^2 = \sigma_y^2 - \sigma_x^2$$

Pour des billes non poreuses, on peut donc déterminer le nombre de Peclet du réacteur ( $Pe_L$ ) à

$$\text{partir des temps de séjour et variances de deux mesures selon : } \frac{\sigma_y^2 - \sigma_x^2}{(\tau_y - \tau_x)^2} = \frac{2}{Pe_L}$$

Les expressions liant les moments à la rétention liquide et à la diffusion interne étant connues (Tableau 1), la méthode des deux mesures permet à partir de signaux de formes quelconques de remonter à la diffusivité apparente  $(D_{e0})_{app\_MM}$ , puis au taux de mouillage.

<b>Piston</b> <b>Transfert de matière</b> <b>non limitant</b>	$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{15} \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i^2 r_p^2 V_{LS}}{\varepsilon_B^2 D_{e0} L \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2}$
<b>Piston-dispersion</b> <b>Transfert de matière</b> <b>non limitant</b>	$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{15} \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i^2 r_p^2 V_{LS}}{\varepsilon_B^2 D_{e0} L \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2} + \frac{2}{Pe_L}$
<b>Piston</b> <b>Transfert de matière</b> <b>limitant</b>	$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{15} \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i^2 r_p^2 V_{LS}}{\varepsilon_B^2 D_{e0} L \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2} + 2 \frac{\left( \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2}{\frac{3k_{LS}}{r_p} \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} \frac{L \varepsilon_B}{V_{LS}} \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2}$
<b>Piston-dispersion</b> <b>Transfert de matière</b> <b>limitant</b>	$\frac{\sigma^2}{\tau^2} = \frac{2}{15} \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i^2 r_p^2 V_{LS}}{\varepsilon_B^2 D_{e0} L \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2} + \frac{2}{Pe_L} + 2 \frac{\left( \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2}{\frac{3k_{LS}}{r_p} \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_B} \frac{L \varepsilon_B}{V_{LS}} \left( 1 + \frac{(1 - \varepsilon_B) \varepsilon_i}{\varepsilon_B} \right)^2}$

**Tableau 1 : Relations entre les moments et  $D_{e0}$  en lit noyé de liquide**

b) Identification paramétrique de  $(D_{e0})_{(app)}$  ( $IP_{mouillage\ total}$ )

Un programme d'identification dans le cas du mouillage total, reprenant l'expression analytique 5B.19, a également été écrit. Il reprend le programme principal et le sous-programme MODELE mis en œuvre pour l'identification directe de  $f$ , mais le calcul de la fonction de transfert est nettement simplifié (expression analytique au lieu du sous-programme SOMMATION) et ici c'est  $(D_{e0})_{(app)}$  qui est identifiée  $((D_{e0})_{(app)}_{IP})$ .

Les modèles et les programmes de résolution étant établis, nous pouvons maintenant mener une étude permettant de mieux cerner l'impact de chaque grandeur sur la forme des

signaux de traçage et également de tester les deux expressions de  $f$  proposées dans la

littérature,  $f = \frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}$  et  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$ .

## 1.6. Validation des programmes de simulation de traçage

### a) Utilisation des transformées de Fourier en lit noyé de liquide

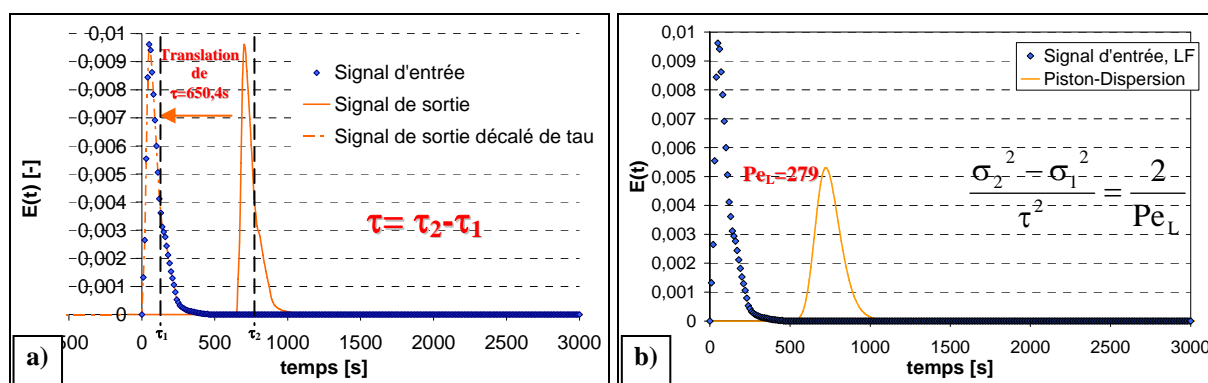
Toutes les simulations présentées dans ce paragraphe ont été obtenues avec le modèle de mouillage total, en lit noyé de liquide ( $\varepsilon_L = \varepsilon_B$ ). Les données utilisées sont regroupées dans le Tableau 2. Le signal d'entrée est celui proposé par Ramachandran [1986]. La valeur de  $N$  est suffisamment élevée ( $N=100$ ) pour la résolution du système d'équations 5B.9 et le calcul de  $G(s)$  de façon à s'affranchir de l'effet de troncature.

<b><i>Solvant</i></b>	n-hexane
<b><i>Traceur</i></b>	n-pentane
<b><i>Longueur du réacteur [m]</i></b>	0,4
<b><i>Degré de vide du lit [-]</i></b>	0,374
<b><i>Rétention liquide [-]</i></b>	0,374 en LF 0,120 en TB
<b><i><math>V_{LS}</math> [mm/s]</i></b>	0,23
<b><i>Rayon des particules [mm]</i></b>	0,359
<b><i>Porosité des particules <math>\varepsilon_i</math></i></b>	0,428

**Tableau 2 : Données pour le calcul des réponses en Liquide seul (Full) (LF) et Trickle-Bed (TB)**

La première étape a consisté à vérifier que les transformées de Fourier sont utilisées correctement et que la réponse de sortie est reconstruite avec précision.

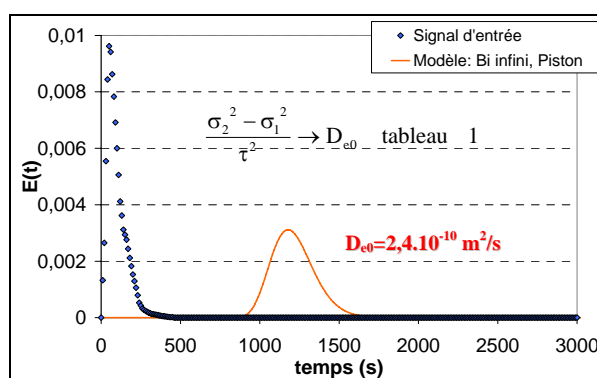
- Le premier cas envisagé correspond à un essai sur des billes pleines, entraînant  $G(s)=0$  (pas de diffusion interne), et un écoulement piston. La réponse en sortie (Figure 3a) correspond bien à la fonction d'entrée décalée d'un temps  $\tau_2 - \tau_1$  égal au temps de passage  $\tau$  calculé par différence des moments d'ordre 1 entre le signal d'entrée (expérimental) et celui de sortie (simulé). La reconstruction du signal de sortie paraît donc fiable.



**Figure 3 : Réponse du programme de mouillage total sur des billes pleines pour a) un écoulement piston et b) piston-dispersion**

- Le deuxième cas d'étude utilise un modèle d'écoulement piston-dispersion, toujours avec des billes pleines. Cet essai permet de vérifier la précision de la reconstruction de la réponse et la cohérence avec la méthode des moments. Une réponse de sortie est générée (Figure 3b) à partir d'un signal d'entrée et du modèle en fixant  $Pe_L = 279$  ( $Bo$  constant de 0,5 dans les conditions d'étude, Villiermaux [1993]). La méthode des moments permet de recalculer le temps de passage (moment d'ordre 1) et le nombre de Peclet (moment d'ordre 2). Encore une fois, on retrouve parfaitement les valeurs fournies au programme.

- Le troisième cas correspond à un lit fixe de billes poreuses avec écoulement de liquide seul. Le modèle utilisé est le modèle piston avec diffusion interne et à Biot infini ; la réponse est générée à partir du signal d'entrée et du modèle pour lequel on fixe  $D_{e0} = 2,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (Figure 4). Le coefficient de diffusion interne  $D_{e0}$  intervient dans le moment d'ordre 2 (Tableau 1) : le calcul du moment d'ordre 2 à partir des courbes simulées permet de déterminer  $D_{e0}$  et de confirmer que l'on retrouve la valeur introduite.

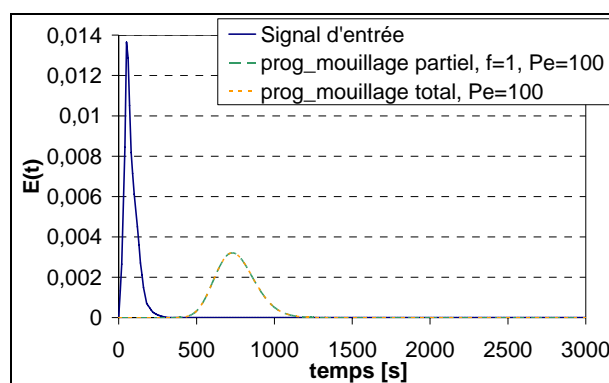


**Figure 4 : Réponse du programme de mouillage total pour un écoulement piston sur des billes poreuses**



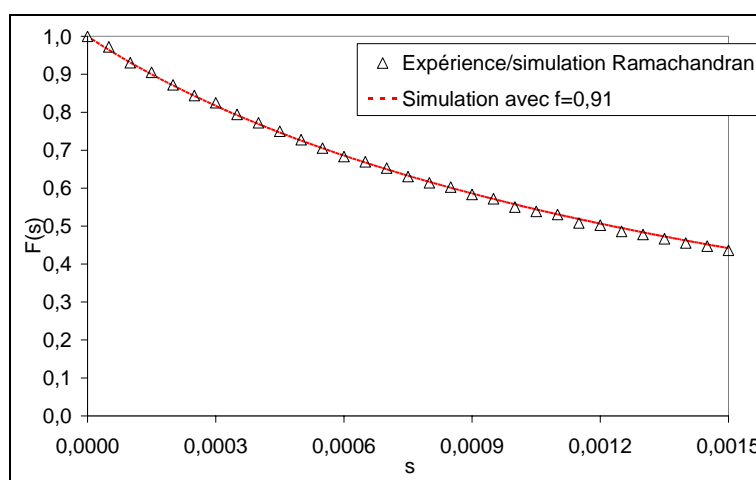
b) Validation en mouillage partiel

La première étape consiste à confronter la solution analytique du modèle de mouillage total (équation 5B.19) à la solution du modèle à mouillage partiel pour  $f = 1$ . La dispersion axiale est prise en compte dans les deux modèles, mais la limitation par le transfert externe négligée ( $Pe_L=100$ ,  $Bi$  infini). La diffusivité effective  $D_{e0}$  est fixée à  $6,47 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  (voir paragraphe 1.7 b)) et la rétention liquide  $\varepsilon_L$  à 0,12 pour les deux simulations. La Figure 5 montre que les deux modèles conduisent bien alors aux mêmes résultats.



**Figure 5 :** Cas du mouillage total ( $f=1$ ) : comparaison de la réponse simulée par le modèle de mouillage partiel (avec  $f=1$ ) à celle obtenue par le modèle de mouillage total

La seconde étape consiste à comparer les résultats publiés par Ramachandran et coll. à nos simulations ( $Pe_L$  et  $Bi \rightarrow \infty$ ,  $N=100$ ,  $D_{e0}=1.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ). Les auteurs ont travaillé dans le domaine de Laplace en calculant l'expression analytique de la fonction de transfert  $F(s)$  pour une suite de valeurs réelles de  $s$  (Figure 6). Les valeurs de  $F$  issues de Ramachandran sont retrouvées avec notre programme complet à mouillage partiel.



**Figure 6 :** Comparaison de la réponse simulée dans le domaine de Laplace aux valeurs obtenues par Ramachandran et coll. (1986)

Ces simulations ont donc permis de valider la méthode de résolution du système d'équations linéaires, la taille du système choisie (troncature à  $N = 100$ ) et les calculs des polynômes de Legendre et des fonctions de Bessel.

### 1.7. Etude de sensibilité du modèle

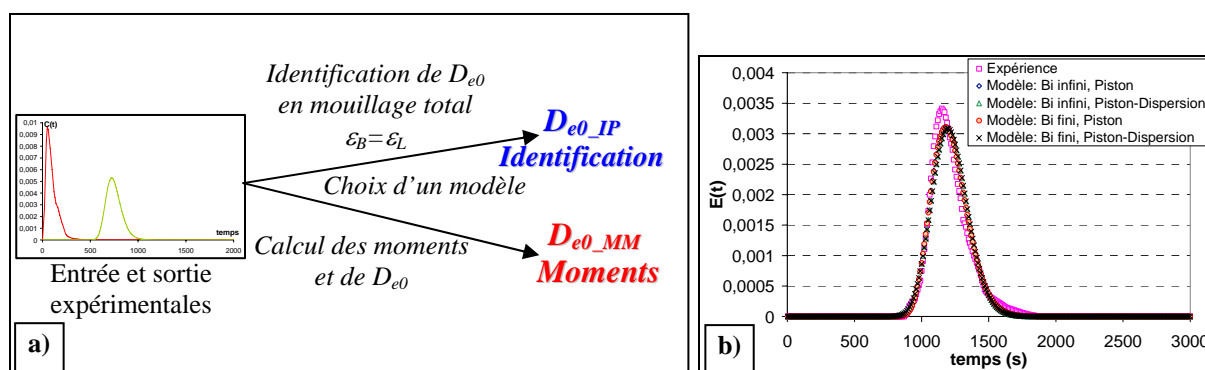
Dans cette partie, la sensibilité du signal de sortie et de l'identification de  $D_{e0}$  (lit noyé) et  $f$  (lit ruisselant) aux autres paramètres du modèle a été étudiée.

#### a) Sensibilité de $D_{e0}$ au modèle de réacteur et à la méthode de traitement

On se propose ici d'étudier l'influence des paramètres du modèle sur la valeur de la diffusivité interne  $D_{e0}$  identifiée à partir des signaux expérimentaux de Ramachandran et coll. en lit noyé de liquide ( $\varepsilon_L = \varepsilon_B$ ). Quatre cas sont envisagés : écoulement piston ou piston avec dispersion axiale, le transfert de matière externe étant limitant ou non.

La Figure 7a explique la démarche suivie. A partir des signaux d'entrée et de sortie expérimentaux,  $D_{e0\_IP}$  est identifiée grâce au programme  $IP_{\text{mouillage total}}$ . Parallèlement, en appliquant la méthode des moments à ces mêmes signaux,  $D_{e0\_MM}$  est calculée à partir de l'expression du moment d'ordre 2 (Tableau 1) correspondant au modèle d'écoulement envisagé. On compare donc ici deux méthodes de calcul très différentes : une méthode d'identification paramétrique basée sur la comparaison des courbes de sortie expérimentale et théorique (dans le domaine de Fourier) et la méthode des moments basée sur le calcul de deux grandeurs expérimentales : temps de séjour moyen et variance. Dans les deux cas, interviennent les paramètres d'entrée  $\varepsilon_L$ ,  $\varepsilon_B$ ,  $L$ ,  $k_{LS}$ ,  $Pe_L$ . Les valeurs de  $Pe_L$  et  $k_{LS}$ , lorsque leurs effets ne sont pas négligés, sont calculées à partir de corrélations de la littérature ( $k_{LS} = 3,84 \cdot 10^{-5}$  m/s par Ranz et Levenspiel [Kunii et Levenspiel, 1969] et  $Pe_L = 279$  d'après Villiermaux [1993]).

Les résultats correspondant aux quatre cas envisagés sont regroupés dans le Tableau 3 pour ces deux méthodes.



**Figure 7 :** a) Démarche suivie et b) signal de sortie suivant le modèle choisi

La Figure 7b montre que le modèle, quelle que soit sa complexité, ne représente pas parfaitement la réponse expérimentale. Dans ces conditions, l'utilisation de la méthode des moments, dans laquelle  $D_{e0}$  est calculée à partir de deux grandeurs expérimentales globales ( $\tau$ ,  $\sigma^2$ ), paraît particulièrement risquée, car elle ne permet aucune validation du modèle. L'identification faite sur les courbes de sortie entières sera toujours plus rigoureuse et plus sûre car elle permet la validation du modèle (par la visualisation des courbes expérience-modèle). L'écart entre courbe expérimentale et courbe théorique optimale se traduit évidemment au niveau des moments d'ordre 2 (expérience-modèle) et donc aussi au niveau de l'estimation des diffusivités effectives (Tableau 3).

Il est à noter que plus le modèle est complexe et plus l'écart entre les  $D_{e0\_IP}$  et  $D_{e0\_MM}$  est élevé, pouvant même atteindre 100%. En effet, pour les 4 cas étudiés, la valeur expérimentale du moment d'ordre 2 reste identique, mais c'est l'expression liant  $D_{e0}$  et ce moment qui se trouve modifiée. Cette expression fait apparaître la somme de trois contributions : dispersion axiale, transfert externe et diffusion interne.

Pour un modèle piston à Biot infini, seul le terme de diffusion est présent. Par contre, pour le modèle piston-dispersion à Biot fini, les trois termes sont non nuls. Deux des termes étant fixés par nos soins (transfert et dispersion) et la somme étant constante, le poids du terme de diffusion diminue et donc l'erreur relative devient de plus en plus forte. On remarque également que le poids du terme de dispersion est beaucoup plus important que celui du transfert (pour les valeurs de  $Pe_L$  et  $Bi$  choisies). Cette étude met en évidence la grande attention qui doit être apportée à l'évaluation des paramètres du modèle.

<i>Modèle choisi</i>	$D_{e0\_IP}$ [m <sup>2</sup> /s]	$D_{e0\_MM}$ [m <sup>2</sup> /s]	$(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)/\tau^2$ <i>expérimental</i>	$(\sigma_2^2 - \sigma_1^2)/\tau^2$ <i>modèle</i>
<b>Piston, <math>Bi \infty</math></b>	$2,40.10^{-10}$	$1,95.10^{-10}$	0,01412	0,01145
<b>Piston-dispersion (<math>Pe_L = 279</math>), <math>Bi \infty</math></b>	$6,47.10^{-10}$	$3,95.10^{-10}$	0,01412	0,01141
<b>Piston, <math>Bi \text{ fini}(k_{LS}=3,84.10^{-5} \text{ m/s})</math></b>	$2,62.10^{-10}$	$2,09.10^{-10}$	0,01412	0,01148
<b>Piston-dispersion (<math>Pe_L = 279</math>), <math>Bi \text{ fini}(k_{LS}=3,84.10^{-5} \text{ m/s})</math></b>	$8,55.10^{-10}$	$4,62.10^{-10}$	0,01412	0,01138

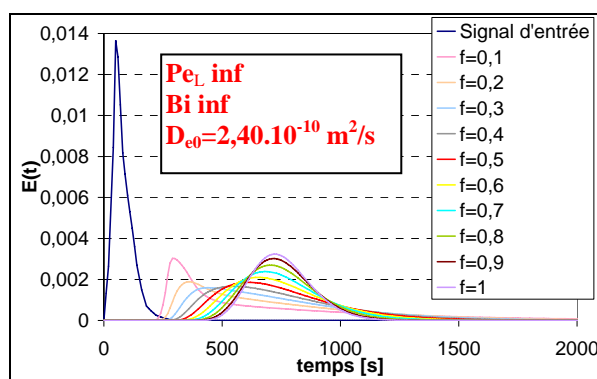
**Tableau 3 :** Comparaison entre  $D_{e0\_IP}$  et  $D_{e0\_MM}$  et entre les valeurs des moments calculés sur la courbe expérimentale ou sur la courbe modèle

Pour les simulations réalisées dans les paragraphes suivants, les valeurs de  $D_{e0}$  utilisées ont été obtenues par la méthode d'identification à partir du modèle de mouillage total. Par cohérence, on a gardé pour chacun des quatre cas développés par la suite en mouillage partiel la valeur de  $D_{e0}$  correspondante.  $D_{e0}$  varie donc entre  $2,40.10^{-10}$  et  $8,55.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  selon le cas considéré, l'ensemble de ces valeurs étant tout à fait cohérent avec les valeurs estimées à partir de la diffusivité moléculaire calculée par Wilke et Chang,  $D_m=3,75.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Avec une tortuosité comprise entre 2 et 7, domaine de variation admis dans la littérature, on a en effet  $2,29.10^{-10} \leq D_{e0\_Wilke\&Chang} \leq 8,05.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ .

#### b) Influence du taux de mouillage sur le signal de sortie

L'influence du taux de mouillage sur la forme du signal de sortie a été étudiée pour le cas d'un écoulement piston avec transfert externe non limitant (Figure 8) Les paramètres fournis au modèle sont ceux présentés dans le tableau 1. Il faut signaler que l'on se place ici dans un cas hypothétique où toute la gamme de taux de mouillage pourrait être couverte sans variation de la valeur de la rétention liquide, en jouant sur l'affinité liquide-solide par exemple (Figure 8).

Pour  $f < 0,3$ , le taux mouillage est très faible et les courbes ont une forme particulière : un premier pic, correspondant au temps de passage dans le liquide interstitiel ( $\tau = \varepsilon_L V_R / Q_L$ ) et une traînée traduisant le transfert difficile vers l'intérieur des billes (remarquons que des allures similaires sont aussi obtenues avec des cinétiques de transfert externe très lentes, et donc  $Bi$  très faible).



**Figure 8 : Influence du taux de mouillage sur la forme de la courbe de sortie pour un modèle d'écoulement piston à Biot infini**

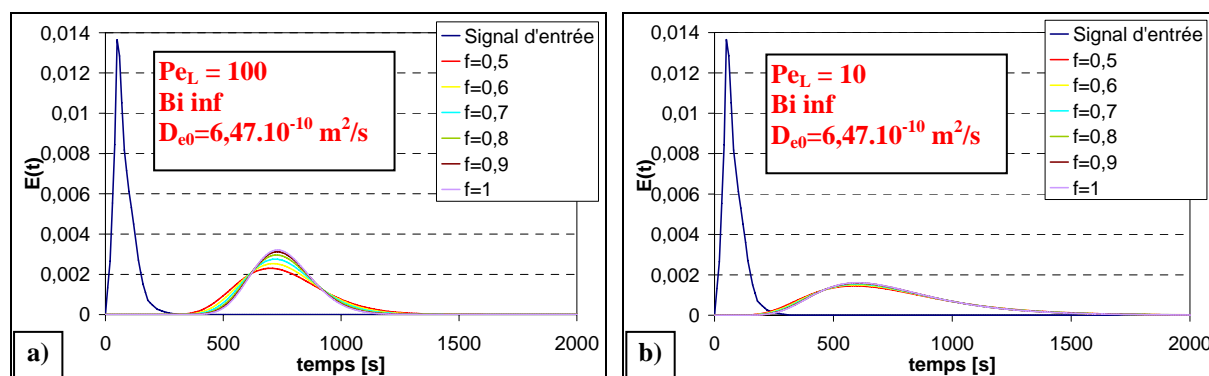
Le taux de mouillage n'a aucune influence sur le temps de séjour moyen du traceur dans le réacteur, ce dernier est simplement contraint de suivre un chemin beaucoup plus tortueux dans le grain lorsque le taux de mouillage est faible. Le taux de mouillage joue un rôle analogue à celui de la diffusion ou du transfert externe, plus il est faible et plus le signal de sortie est étalé.

### c) Sensibilité de $f$ à la dispersion axiale

L'effet de la dispersion a été étudié pour deux valeurs de Peclet, 10 et 100 (hypothèses pessimistes pour les conditions de cette étude d'après la littérature).

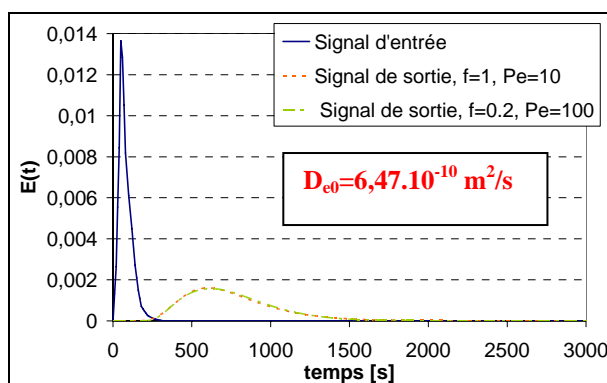
La dispersion axiale a également tendance à écraser le signal de sortie, et son effet est tellement important pour  $Pe_L=10$  que l'influence de  $f$  n'est alors plus visible (Figure 9).

Il est clair qu'une erreur sur l'évaluation du  $Pe_L$  peut être catastrophique pour la détermination du taux de mouillage si  $Pe_L$  est effectivement faible ( $Pe_L$  de l'ordre de 100) et que toute application de cette technique est même impossible pour un écoulement loin du piston ( $Pe_L$  de l'ordre de 10).



**Figure 9 : Effet du taux de mouillage et de la dispersion axiale sur la réponse du modèle (Biot infini)**

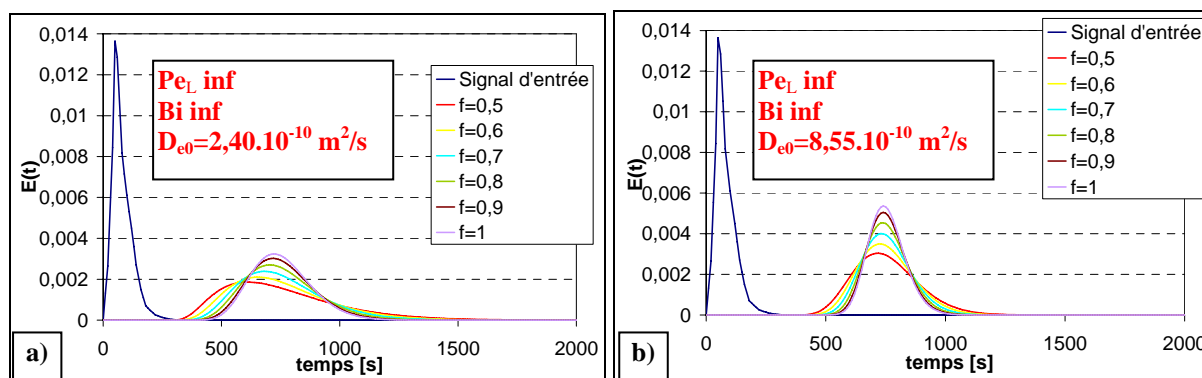
La Figure 10 propose une autre illustration de ce propos. Par la simulation, on obtient en effet des courbes de sortie quasiment identiques en fixant Peclet à 100 et le taux de mouillage à 0,2 ou Peclet à 10 et le taux de mouillage à 1 !



**Figure 10 :** Sensibilité de l'estimation du taux de mouillage à la valeur de  $Pe_L$  (Biot infini)

d) Sensibilité de  $f$  à la diffusivité interne

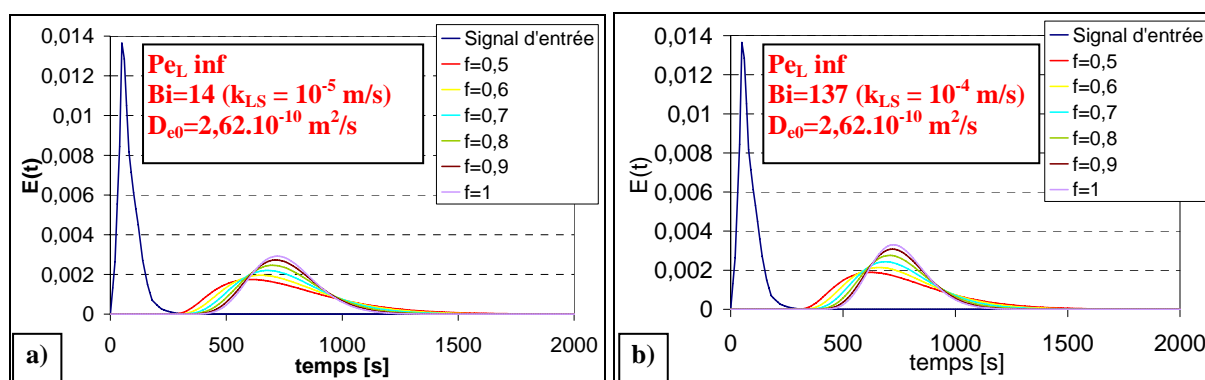
L'influence de la diffusivité interne sur la forme du signal de sortie a été étudiée pour les deux valeurs extrêmes de  $D_{e0}$  ( $2,40.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $8,55.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) (Figure 11). Cette dernière joue fortement sur la forme de la réponse de sortie et joue un rôle analogue au taux de mouillage et au Peclet en étalant la réponse : plus  $D_{e0}$  est faible et plus le signal de sortie sera large. En multipliant  $D_{e0}$  par 4, le taux de mouillage identifié passerait de 0,9 à 0,5. Une bonne estimation de ce paramètre en lit noyé est donc indispensable avant toute analyse de données réelles de traçage.



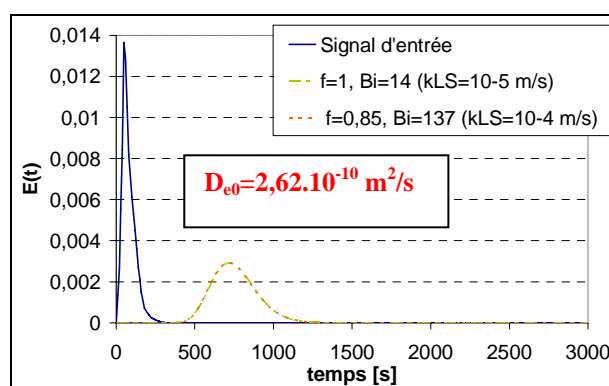
**Figure 11 :** Effet du taux de mouillage et de la diffusivité effective sur la réponse du modèle (modèle piston et Biot infini)

e) Effet du transfert de matière

L'évaluation préalable du nombre de Biot apparaît également importante (Figure 12a et b), même si ce paramètre, dans la gamme de variation usuelle, a moins de poids sur la réponse de sortie que les nombres de Peclet testés plus haut. La Figure 13 montre qu'une erreur d'un ordre de grandeur sur Bi induit une erreur sur la détermination du taux de mouillage de l'ordre de 15 %.



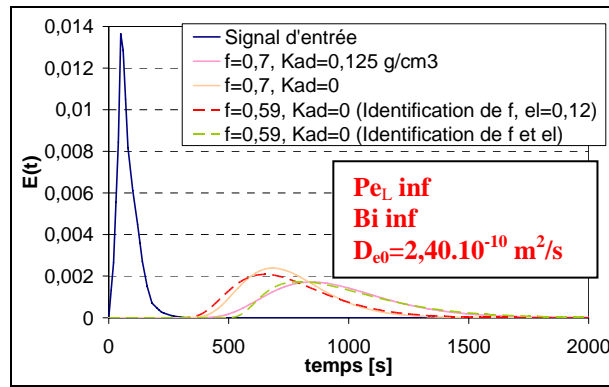
**Figure 12 :** Effet de  $k_{LS}$  sur la réponse du modèle (modèle piston)



**Figure 13 :** Sensibilité de l'estimation du taux de mouillage à la valeur de Bi (modèle piston)

f) Influence de l'adsorption

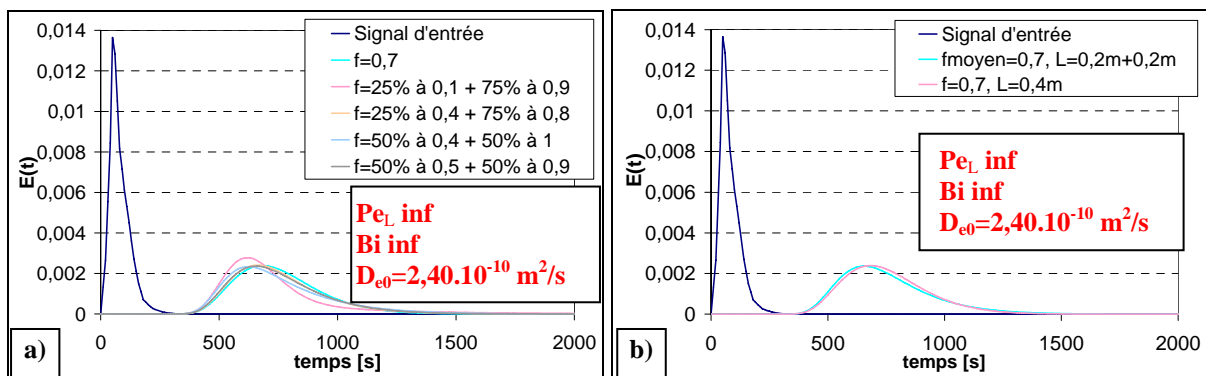
La capacité d'adsorption du traceur sur le catalyseur influe sur la forme de la réponse du réacteur (Figure 14). Un traceur adsorbable a un temps de séjour plus long dans le réacteur et une courbe plus étalée. Il sera donc possible de reconnaître le phénomène d'adsorption si l'on connaît les valeurs de  $\varepsilon_L$  et  $\varepsilon_i$ . Si le traceur est effectivement adsorbable, il faudra évaluer séparément sa constante d'adsorption car elle intervient également dans l'expression du moment d'ordre 2 et donc dans la prédiction de  $f$ . La Figure 14 illustre l'influence de  $K_{ad}$  sur la rétention liquide ( $\varepsilon_L$  passe de 0,12 à 0,24) et le taux de mouillage, l'erreur relative sur  $f$  dans le cas proposé étant de 15%



**Figure 14 :** Effet de l'adsorption du traceur sur la réponse du réacteur (modèle piston et Biot infini)

g) Hétérogénéité de mouillage à l'échelle du réacteur

Pour traduire l'impact de l'hétérogénéité de mouillage sur l'évaluation de  $f$ , deux cas ont été envisagés (Figure 15) (pour un modèle piston à Biot infini pour lequel la forme des courbes est très sensible à  $f$ , Figure 8). Dans le premier, on considère qu'une fraction des particules est mouillée à un taux  $f_1$ , par exemple 50 % mouillées à  $f_1=0,5$ , et que le reste (50%) est mouillé à un taux différent ( $f_2=0,9$ ), le taux de mouillage moyen sur le réacteur étant donc égal à  $f_{\text{moyen}}=0,7$ . Les deux lots sont parfaitement mélangés au sein du lit. Le programme a été légèrement modifié pour pouvoir considérer deux populations de particules. La Figure 15a compare les réponses obtenues pour différentes répartitions correspondant à un taux de mouillage moyen de 0,7. Quasiment aucune influence de cette hétérogénéité de répartition n'est mise en évidence, mis à part le cas extrême ( $f_1=0,1$  et  $f_2=0,9$ ) où le taux de mouillage très faible ( $f_1=0,1$ ) déforme légèrement la réponse.



**Figure 15 :** Effet de l'hétérogénéité de mouillage sur la réponse pour un modèle d'écoulement Piston à Biot infini

Dans le deuxième cas, (Figure 15b), le réacteur est découpé en deux zones successives de même longueur, la première étant mouillée à 0,9 et la seconde à 0,5. Le signal d'entrée

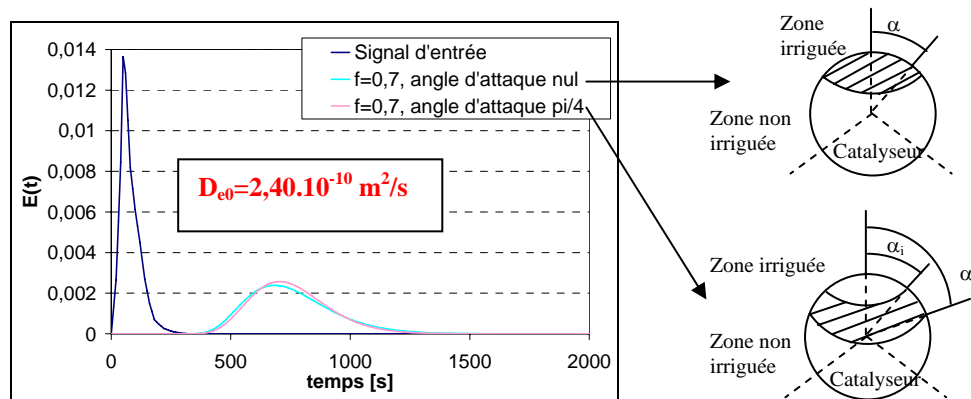


fourni au programme pour calculer la réponse de la deuxième zone est le signal de sortie de la première. Le signal obtenu en sortie de la seconde zone est comparé à la simulation correspondant à un taux de mouillage homogène de 0,7 sur toute la longueur du réacteur. La différence entre ces deux courbes est négligeable.

Ce type de représentation peut être envisagé pour affiner l'identification du taux de mouillage lorsque des informations sur l'évolution axiale du mouillage sont disponibles par ailleurs (essais de colorimétrie).

#### h) Forme et position de la zone mouillée sur la particule

Pour pouvoir étudier l'effet de la géométrie de la zone mouillée sur les particules sur l'estimation de  $f$ , l'algorithme de calcul a été modifié. Ce test a permis d'observer la sensibilité du modèle à une position différente de la zone mouillée sur les particules. Les deux géométries testées de même surface correspondent : à une calotte située en partie supérieure du grain et à un anneau situé entre l'équateur et le pôle du grain. Très peu d'effet a été observé sur la forme de la réponse et donc sur l'estimation de  $f$  qui peut en résulter (Figure 16).

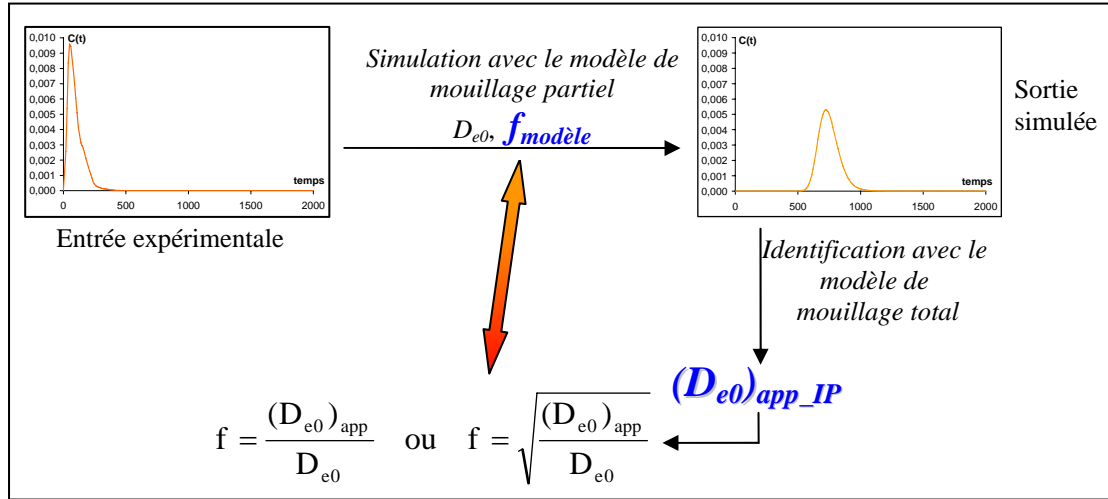


**Figure 16 :** Effet de l'angle d'attaque sur la réponse du réacteur (modèle piston et Biot infini)

### 1.8. Analyse des corrélations classiques $f((D_{e0})_{app})$

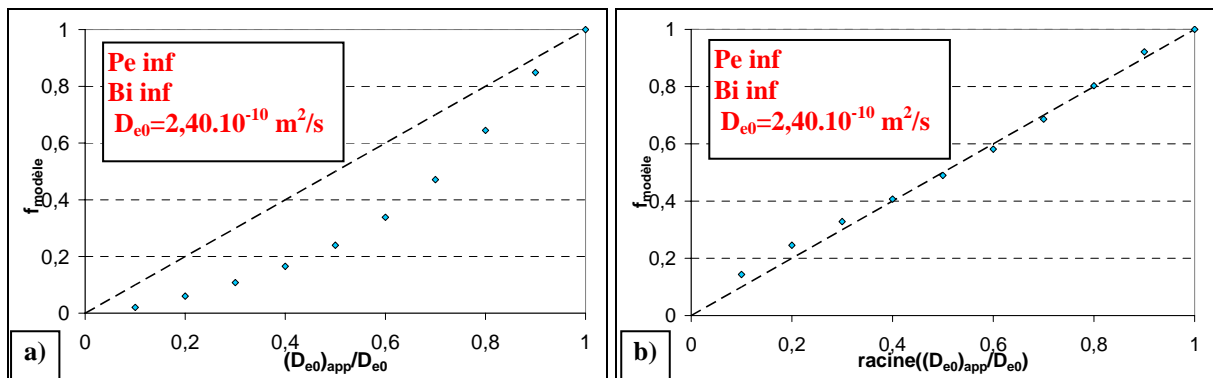
Il est intéressant de tester avec le modèle la validité des relations classiques liant la diffusivité apparente  $(D_{e0})_{app}$  et le taux de mouillage  $f$ , ces relations étant très utilisées du fait de leur simplicité de mise en œuvre. Une réponse est générée à partir du signal d'entrée expérimental de Ramachandran et coll. et du modèle de  $IP_{mouillage\ partiel}$  pour différentes valeurs des paramètres, notamment  $D_{e0}$  (effective) et  $f$ . Le programme  $IP_{mouillage\ total}$  permet ensuite, à

partir du signal d'entrée et de la réponse de sortie ainsi générée, d'identifier une diffusivité apparente :  $(D_{e0})_{app\_IP}$  pour chaque taux de mouillage. On peut ainsi comparer  $f_{modèle}$  aux relations classiquement proposées :  $f = \frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}$  ou  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$  (Figure 17).

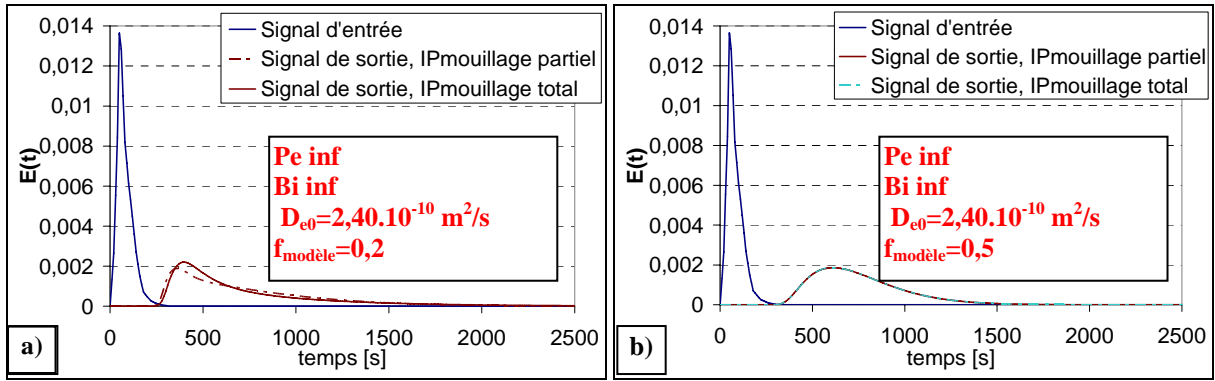


**Figure 17 :** Démarche suivie pour la comparaison des relations liant  $(D_{e0})_{app}$  et  $f$

La Figure 18, pour le cas de l'écoulement piston et Biot infini, montre que c'est l'expression  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$  obtenue par analogie avec la réaction chimique et le module de Thiele associé qui représente le mieux le taux de mouillage. L'écart entre  $f_{modèle}$  et la relation précédente est plus important pour les valeurs de  $f < 0,4$ , les prédictions du modèle de l'IP<sub>mouillage total</sub> s'écartant alors jusqu'à 6% de celles du modèle de mouillage partiel (Figure 19a et b).

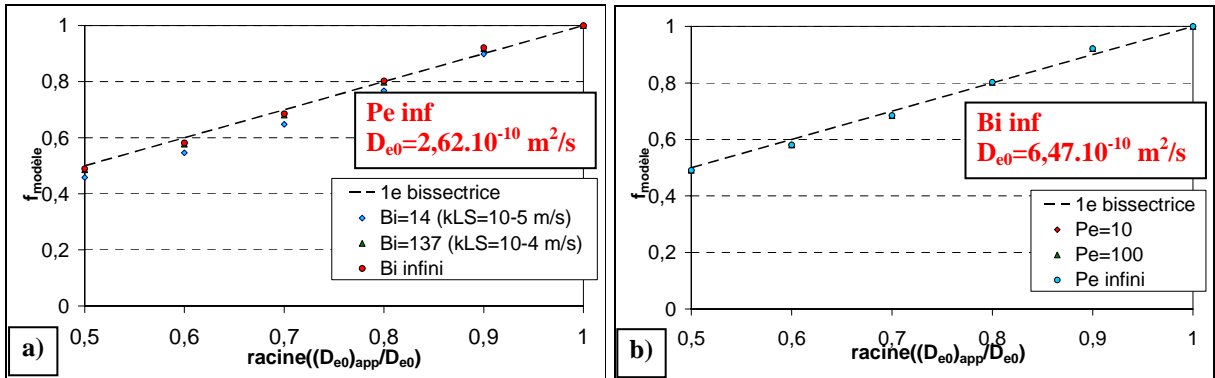


**Figure 18 :** Comparaison de  $f_{modèle}$  à a)  $f = \frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}$  et b)  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$



**Figure 19 :** Comparaison des réponses de sortie simulées par le modèle de mouillage partiel et le modèle de mouillage total après identification de  $(D_{e0})_{app}$  : a)  $f = 0,2$  et b)  $f = 0,5$  (modèle piston et Biot infini)

On peut également constater Figure 20 que cette relation reste encore valable dans les autres cas envisagés (piston-dispersion, Biot fini).



**Figure 20** Comparaison des taux de mouillage  $f_{modèle}$  à  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$  : effet a) de Bi et b) de  $Pe_L$

A partir du moment où les paramètres du système sont bien connus et les taux de mouillage pas trop faibles ( $>0,3$ ), le modèle de mouillage total avec identification paramétrique pourra être utilisé avantageusement pour déterminer  $(D_{e0})_{app}$  (car beaucoup plus rapide à résoudre que le modèle de mouillage partiel) et  $f$  sera obtenu par la racine du rapport des diffusivités. Bien sûr, il sera nécessaire de confirmer ce résultat sur nos signaux expérimentaux, car la démonstration proposée est basée sur un signal de sortie simulé.

## 2. Exploitation des données expérimentales

Les différentes méthodes d'interprétation des signaux présentées précédemment sont mises en œuvre sur nos données expérimentales de traçage et comparées :

- identification paramétrique ( $IP_{\text{mouillage partiel}}$ ) de  $\varepsilon_L$  et  $f$  par le modèle complet de mouillage partiel,
- identification paramétrique ( $IP_{\text{mouillage total}}$ ) de  $\varepsilon_L$  et  $(D_{e0})_{\text{app\_IP}}$  à partir de l'expression analytique en mouillage total présentée paragraphe 1.3,
- méthode des moments, permettant de déterminer  $(D_{e0})_{\text{app\_MM}}$ .

Les deux dernières méthodes font appel à l'expression validée précédemment,  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{\text{app}}}{D_{e0}}}$

Des essais ont tout d'abord été réalisés sur des billes de verre non poreuses pour identifier le nombre de Peclet  $Pe_L$  pour les conditions opératoires testées. En effet, le nombre de Peclet est un paramètre clé pour réaliser une bonne identification de  $f$  comme cela a été montré précédemment.

Du fait de la moindre sensibilité au nombre de Biot, un Biot infini a été considéré.

Des essais en lit noyé de liquide sur des billes d'alumine permettent ensuite de calculer la diffusivité effective (vraie)  $D_{e0}$ . Enfin, des expériences en lit ruisselant permettent de calculer  $f$  et de comparer les résultats obtenus par les différentes approches proposées.

### 2.1. Conditions expérimentales

Les essais présentés ici ont été réalisés dans la colonne IFP avec le système heptane/azote sous pression ( $P=9$  bar relatif) en utilisant comme traceur l'isohexadecane. Ce traceur a été choisi car il est non adsorbable et que son indice de réfraction (1,432) est très différent de celui de l'heptane (1,384). La concentration en traceur est déduite de la mesure d'indice de réfraction (chapitre II).

Malgré tout le soin apporté à la qualité de l'injection du traceur, il est difficile de supposer que la fonction d'entrée est un Dirac pur, car elle peut être déformée par le distributeur de liquide ou le système de mesure. Afin de s'affranchir de ce problème, comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les sondes sont placées directement dans le lit et la

méthode des deux mesures utilisée. Pour vérifier qu'il n'y a pas de variation radiale de la concentration en traceur, deux sondes sont placées en tête et deux en pied au niveau du collecteur de liquide.

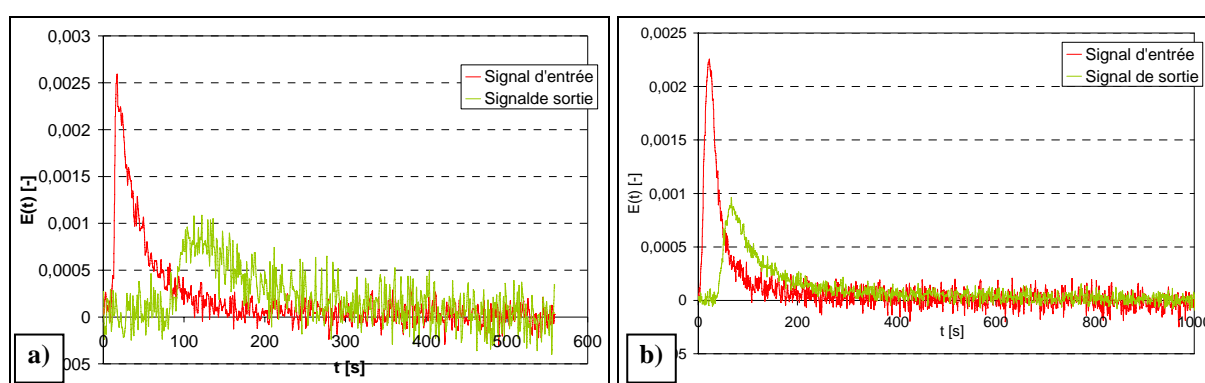
## 2.2. Signaux obtenus et pré-traitements appliqués

La Figure 21 présente les signaux de traçage (lissés par moyenne glissante sur 8 points) obtenus dans la colonne IFP a) en lit noyé de liquide, et b) en lit ruisselant. Malgré le lissage, les signaux restent bruités, le rapport signal sur bruit étant très important pour les essais en lit noyé. Ce bruit est particulièrement handicapant pour la détermination de  $D_{e0}$ , car la traînée du pic de sortie est difficile à distinguer du bruit.

Un autre problème est la dérive des signaux de traçage due à la variation de température, l'indice de réfraction étant très sensible à ce paramètre. La dérive étant continue (montée ou descente progressive de température) la pente de la ligne de base est corrigée à partir des points antérieurs et postérieurs au pic de traceur.

Les courbes de traçage  $C(t)$  sont normées par la surface sous la courbe  $\int_0^{\infty} C(t)dt$ .

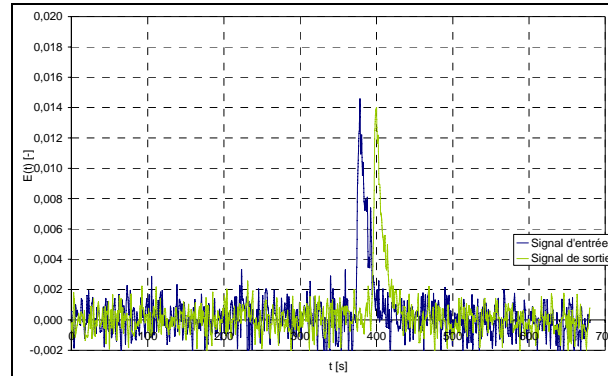
L'écart relatif sur la quantité de traceur détectée entre l'entrée et la sortie est de 5 à 10% pour la plupart des essais. Cette conservation du bilan de matière entrée/sortie et entre deux sondes situées à la même position axiale, ainsi que l'accord entre temps de séjour et temps de passage, conforte le choix de l'isohexadécane comme traceur.



**Figure 21 :** Signaux de traçage : a) en lit noyé ( $V_{LS}=7$  mm/s) et b) en lit ruisselant ( $V_{LS}=5$  mm/s et  $V_{GS}=5$  cm/s)

### 2.3. Détermination de $Pe_L$

Les premiers essais ont donc été menés sur des billes de verre non poreuses, pour évaluer le coefficient de dispersion axiale. La Figure 22 présente un exemple de signaux. Aussi bien en lit noyé qu'en lit ruisselant, le nombre de Peclet est très largement supérieur à 1000 et donc la dispersion axiale peut être considérée comme négligeable. Un modèle piston est tout à fait adapté pour exploiter les signaux de traçage.



**Figure 22 : Signaux de traçage en lit ruisselant sur des billes de verre ( $V_{LS}=7\text{mm/s}$ )**

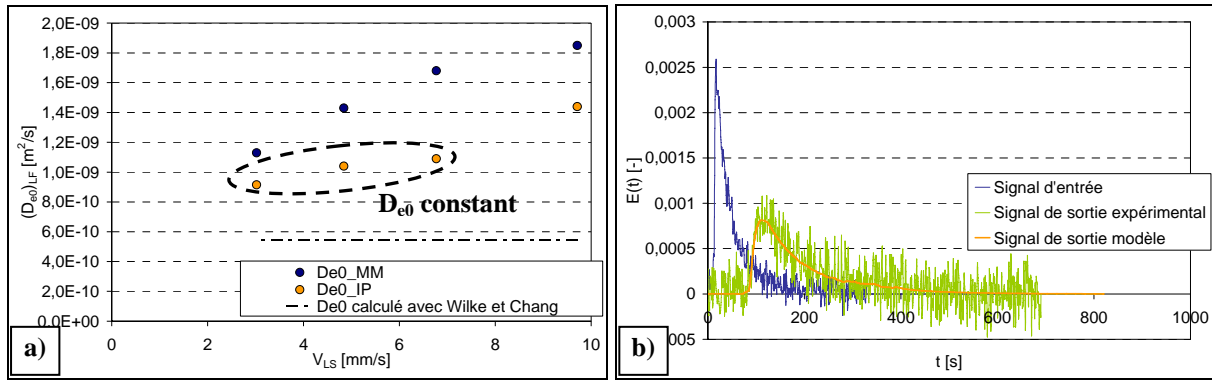
### 2.4. Détermination de la diffusivité effective $D_{e0}$ en lit noyé de liquide

En lit noyé de liquide, la diffusivité qui intervient dans le modèle est la diffusivité effective vraie  $D_{e0}$  et est indépendante de la vitesse superficielle de liquide.

La diffusivité moléculaire de l'isohexadécane dans l'heptane, estimée avec la relation de Wilke et Chang, vaut  $1,65 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . En considérant une tortuosité de 2 (limite inférieure couramment admise), une porosité de grain de 0,66 (porosité vraie), on obtient

$\frac{\varepsilon_i D_m}{\tau_p} = 5,45 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Cette valeur sera comparée à la diffusivité effective déterminée à

partir des signaux expérimentaux par la méthode des moments et l'identification paramétrique (Figure 23). La rétention liquide  $\varepsilon_L$  est également identifiée par l' $IP_{\text{mouillage total}}$  (avec  $\varepsilon_L = \varepsilon_B$ ).



**Figure 23 : a) Evolution de  $D_{e0}$  avec la vitesse superficielle de liquide en lit noyé et b) Résultats obtenus par le programme d'Identification Paramétrique ( $V_{LS}=7mm/s$ )**

La méthode des moments conduit à des diffusivités plus sensibles à la vitesse de liquide que l'identification paramétrique. De plus, elle donne des valeurs de  $D_{e0}$  supérieures à celles de l' $IP_{mouillage\ total}$  et à l'estimation faite à partir de la corrélation de Wilke et Chang. Comme nous l'avons déjà vu en 1.7 a), la méthode des moments est une technique plus imprécise que l'identification paramétrique car elle utilise des grandeurs globales :  $\mu_1$  et  $\mu_2$ . Les courbes étant bruitées, le choix de la borne supérieure d'intégration est délicat et déterminant dans le calcul du moment d'ordre 2 (car le temps est élevé au carré). L'application de la méthode des moments apparaît donc ici moins rigoureuse et moins précise, la discrimination entre le bruit et la traînée (affectée par la diffusion) étant de plus ici particulièrement difficile. L'IP présente l'avantage de pouvoir comparer les signaux théoriques aux signaux expérimentaux sur l'ensemble des points et conduit à une valeur de  $D_{e0}$  sûrement plus fiable (Figure 23b).

La Figure 23b montre que l'IP conduit à une réponse théorique tout à fait satisfaisante car très proche de la réponse expérimentale. Sauf à vitesse superficielle de liquide élevée, l'IP donne une valeur quasiment constante de la diffusivité effective ( $D_{e0\_IP}$ ) de  $1.10^{-9} m^2/s$  (Figure 23a) et une porosité moyenne de lit de 0,379 (variant entre 0,37 et 0,39).

$D_{e0\_IP}$  est plus proche de l'estimation de la diffusivité effective par la corrélation de Wilke et Chang.

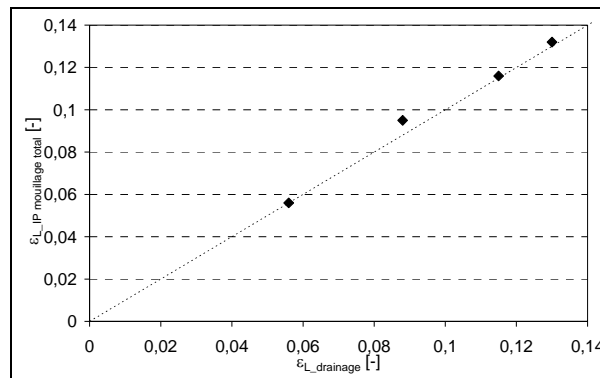
La valeur de porosité est éloignée de celle déterminée par pesée (0,335) mais paraît plus réaliste pour un lit fixe non comprimé. Cette valeur identifiée de la porosité du lit sera utilisée par la suite pour les essais en lit ruisselant. Identifier simultanément la rétention liquide et la diffusivité effective améliore la précision (diminution du critère) et permet de vérifier la qualité de l'expérience par l'invariance de la porosité du lit.

La méthode des moments conduit, quant à elle, à une variation beaucoup plus importante des valeurs de  $D_{e0}$  avec la vitesse superficielle de liquide. Ceci confirme bien que la méthode des moments est bien plus sensible aux imperfections de l'écoulement que l'IP. Une valeur moyenne de  $D_{e0\_MM}$  peut tout de même être estimée à  $1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  et sera utilisée par la suite pour les calculs de  $f$  par la méthode des moments.

## 2.5. Sensibilité des différents modèles et comparaison des résultats

Une étude de sensibilité a été menée sur le paramètre critique, la porosité interne  $\varepsilon_i$ , sur lequel une erreur de mesure est tout à fait envisageable. Une erreur de 12% sur  $\varepsilon_i$  conduit à une erreur de 10% sur  $(D_{e0})_{app}$  par l'IP. Un soin particulier doit donc être apporté à la détermination de cette grandeur.

La Figure 24 montre que l' $IP_{\text{mouillage total}}$  conduit à des valeurs de rétentions liquide en très bon accord avec celles mesurées par drainage. Tout en permettant d'obtenir une meilleure identification de  $(D_{e0})_{app}$  (ou  $f$ ), les valeurs de  $\varepsilon_L$  identifiées sont donc tout à fait représentatives.



**Figure 24 : Comparaison des rétentions mesurées par drainage et l' $IP_{\text{mouillage total}}$**

La Figure 25 présente l'évolution, avec la vitesse superficielle de liquide, du taux de mouillage déterminé par les différentes méthodes d'interprétation des signaux de traçage ( $V_{GS}=5\text{cm/s}$ ). L'identification paramétrique (IP) par le modèle de mouillage total et la méthode des moments (MM) donnent une valeur de  $(D_{e0})_{app}$ , qui permet de calculer le taux de

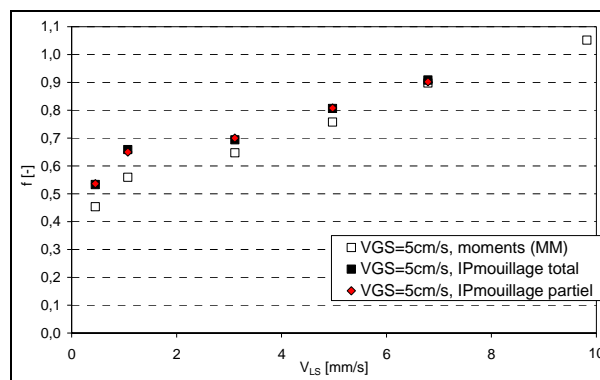
mouillage  $f$  à partir de l'expression validée précédemment : 
$$f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$$



La méthode des moments, surestimant  $D_{e0}$ , conduit à des taux de mouillage inférieurs à l' $IP_{\text{mouillage total}}$  et l' $IP_{\text{mouillage partiel}}$ . En effet, la Méthode des Moments surestime plus la diffusivité en lit noyé de liquide qu'en écoulement ruisselant.

Comme nous l'avons déjà vu, la méthode des moments est beaucoup plus imprécise et moins sûre que l'identification paramétrique et ne sera donc pas retenue pour la suite de l'étude.

La Figure 25 confirme que l'IP avec le modèle à mouillage total, associé à un taux de mouillage égal à la racine du rapport des diffusivités en lit ruisselant et en lit noyé, est une très bonne représentation du taux de mouillage puisque tout à fait en accord avec les résultats fournis par le programme d'identification directe de  $f$ . L'identification paramétrique de  $(D_{e0})_{\text{app}}$  étant beaucoup plus rapide, les résultats seront par la suite traités par ce programme de mouillage total.



**Figure 25 :** Evolution de  $f$  mesuré par traçage avec  $V_{LS}$  pour les différents modèles ( $V_{GS}=5$  cm/s ;  $P=9$  bar relatif)

## Conclusions

Un modèle complet de traçage en trickle bed, avec notamment une représentation 2D de la diffusion dans le grain, a été proposé. Ce modèle permet d'identifier un taux de mouillage à partir de signaux expérimentaux de traçage. L'étude de sensibilité a montré que le choix du modèle de réacteur et la détermination précise de ses paramètres (nombres de Peclet et de Biot) étaient indispensables pour obtenir des résultats de qualité. Les simulations ont également permis de trancher entre les deux relations de la littérature liant les diffusivités effectives mesurées en lit noyé ( $D_{e0}$ ) et en lit ruisselant  $(D_{e0})_{\text{app}}$  au taux de mouillage  $f$ . La racine carrée du rapport des diffusivités est une représentation tout à fait adaptée pour  $f > 0,4$ .

La méthode de traitement retenue pour la suite dans l'exploitation des campagnes de mesures sur le pilote IFP est donc l'Identification Paramétrique avec le modèle à mouillage

total pour déterminer  $\varepsilon_B$  et  $D_{e0}$  en lit noyé et  $\varepsilon_L$  et  $(D_{e0})_{app}$  en lit ruisselant. Le taux de

mouillage  $f$  est ensuite calculé selon  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$ .

## PARTIE C : MESURE DIRECTE DU TAUX DE MOUILLAGE PAR COLORIMÉTRIE

---

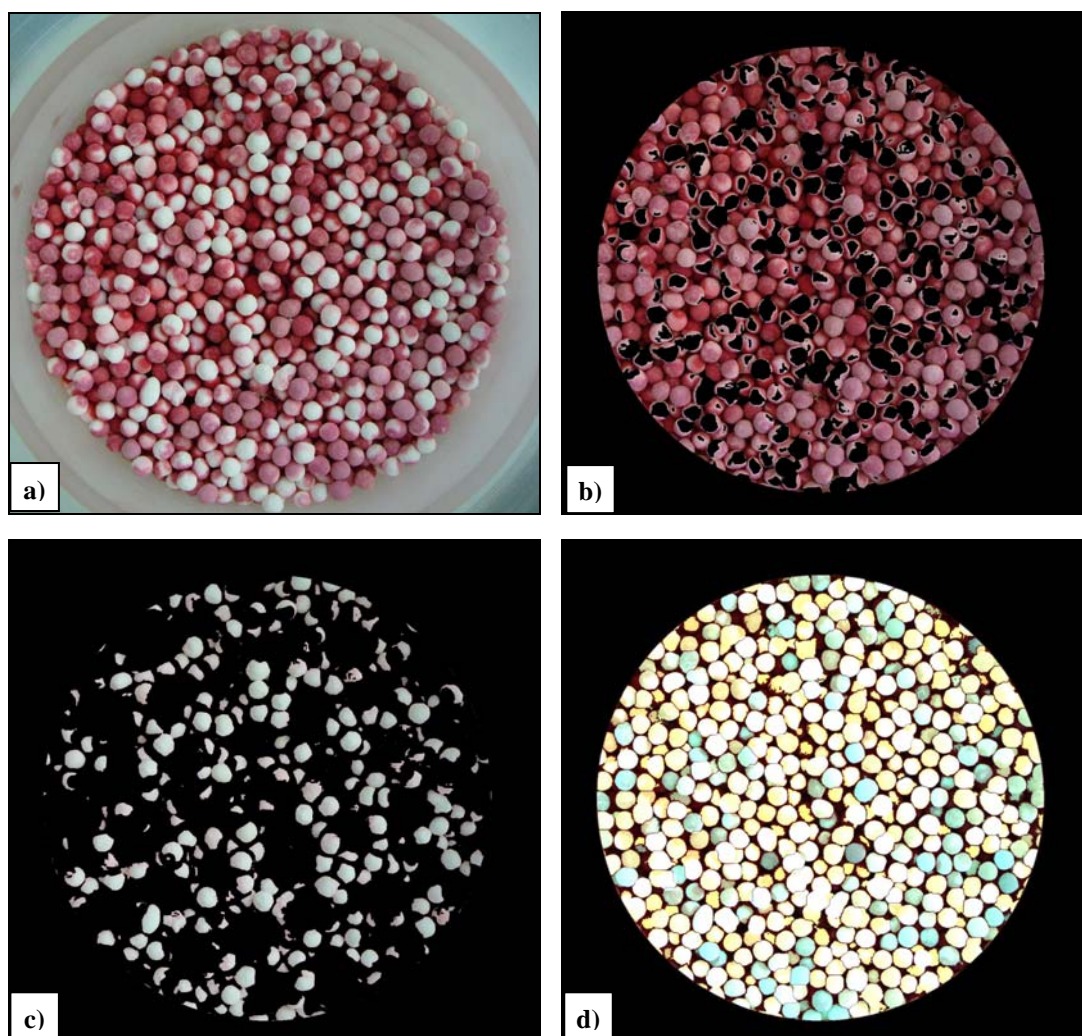
L'un des premiers objectifs de cette étude était de mettre au point une technique de mesure permettant d'accéder *directement* au taux de mouillage et de *découpler* la mesure de transfert de matière liquide-solide de celle du taux de mouillage. Pour ce faire, un dispositif expérimental dédié (décrit en détail chapitre II) a été utilisé : le liquide alimentant la colonne est coloré et *les particules en contact direct* avec le film liquide sont marquées par le colorant. Un système de colonnes coulissantes et tronçonnées associé à un piston permet ensuite de décharger le lit par tranche (ou module) pour accéder visuellement à la fraction de particules colorées par le traceur. La problématique est ensuite de quantifier le taux de mouillage à différentes échelles à partir des images acquises.

Pour les essais effectués en visualisation directe sur la monocouche de billes, les particules détectées ensemencant la phase liquide étaient discrètes et la mesure nécessitait un traitement morphologique adapté pour rendre continues les zones mouillées. Ici, les zones mouillées sont colorées de façon continue mais avec des niveaux de couleur pouvant varier, et doivent être distinguées des zones sèches (blanches) et des zones sombres en arrière plan pour lesquelles le contraste de couleur n'est pas suffisant pour déterminer leur nature (présence d'ombres notamment).

Les traitements d'images mis au point et leur validation sont présentés dans cette partie.

## 1. Protocole de traitement d'images

Le traitement d'images associé aux mesures de colorimétrie pose des problèmes différents de ceux rencontrés par le suivi des particules de rhodamine sur la monocouche de billes. La Figure 1 présente un exemple de prises de vue (Figure 1a) et le traitement appliqué (Figure 1b à d).



**Figure 1 :** a) Images brutes, b) zones mouillées, c) zones sèches, et d) résultat de la segmentation

La première étape consiste à sélectionner la zone de travail à considérer. Un cercle est placé sur l'image brute en supprimant l'équivalent d'un diamètre de particules pour que le bord de la colonne n'apparaisse pas sur l'image traitée. La prise en compte de la périphérie du

lit fixe, éclairé latéralement par la lumière du jour, conduit à une surestimation des zones blanches donc considérées sèches.

La deuxième étape consiste à distinguer trois zones à l'image : mouillées (en rouge sur la Figure 1b), sèches (en blanc sur la Figure 1c), et les espaces interparticulaires de couleur sombre pour lesquels aucune distinction ne peut être faite entre mouillé et sec. L'algorithme  $a*b*L$  de la toolbox Image Processing de Matlab permet de séparer ces trois couleurs grâce à deux critères : les niveaux de couleur  $a$  (du rouge au vert) et  $b$  (du bleu au jaune), ainsi que la luminosité  $L$ . Le niveau de luminosité est nécessaire pour différencier noir et blanc lorsque le seul critère de couleur ne le permet pas. Pour chaque couleur, un groupe de pixels est sélectionné sur l'image et pour chacune de ces régions, les critères  $a$ ,  $b$  et  $L$  sont calculés. Les marqueurs colorés de chaque zone ont donc une valeur identifiée de  $a$ ,  $b$  et  $L$  pour chaque image traitée. Ils sont utilisés pour classer chaque pixel en calculant la distance euclidienne entre le pixel et chaque marqueur :

- Le pixel est d'abord considéré comme "rouge" ou "non rouge" en fonction de la distance euclidienne par rapport à chacun des marqueurs, calculée à partir des 2 critères de couleur  $a$  et  $b$ .
- Pour les zones qui ne sont pas considérées comme rouges, selon le critère de luminosité, le pixel est interprété comme « blanc » ou « noir ».

A partir de ce premier traitement, un taux de mouillage moyen sur la section peut être calculé comme le rapport de la surface des zones blanches à la somme des surfaces des zones blanches et rouges.

Une seconde étape permet ensuite de séparer les objets (Figure 1d) à partir d'un programme de reconnaissance et différenciation automatique, basé sur l'algorithme de la ligne de partage des eaux (algorithme déjà présenté et utilisé pour le traitement des images de la monocouche de billes). Un taux de mouillage par particule et donc une distribution du mouillage sur la section peuvent être alors calculés.

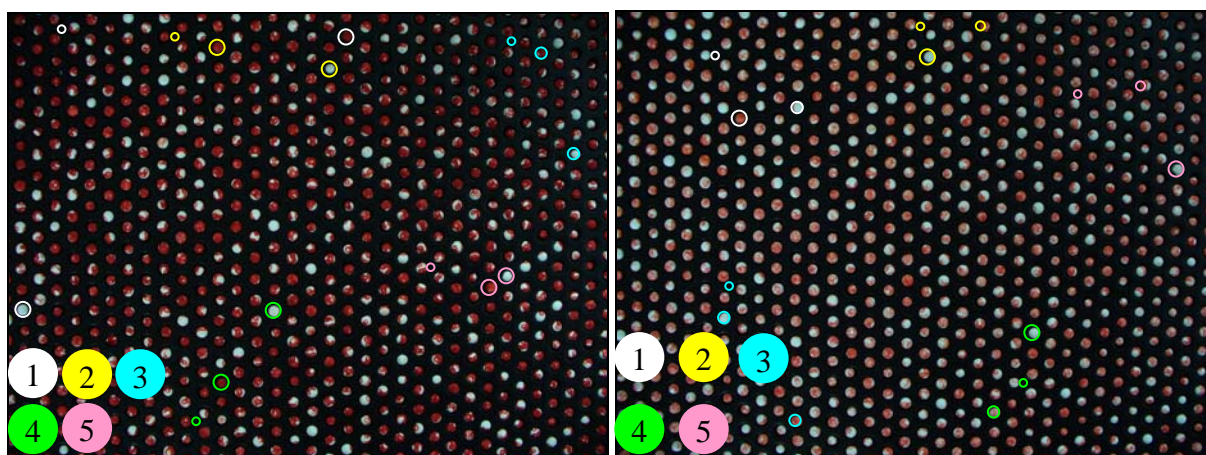
Ces « vues sections » acquises le long de la colonne en photographiant la surface de chaque module sont très utiles pour vérifier la présence ou l'absence de structures caractéristiques de l'écoulement (zones entièrement sèches ou répartition uniforme du liquide) et donc pour cartographier le lit axialement. Ces images ne sont cependant pas forcément représentatives du volume de chaque tronçon puisqu'elles sont toujours situées face à l'écoulement. En complément, des prises de vues dites « vues éclatées » ont été réalisées à partir d'un échantillon représentatif des billes contenues dans le volume de chaque tronçon étalé de manière aléatoire sur une plaque perforée. Un taux de mouillage moyen dans le

volume du lit et sa distribution à l'échelle des particules quelles que soient leurs orientations dans le lit peuvent ainsi être calculés.

Notons que pour les deux types de vues, les taux de mouillage correspondent à la surface projetée des particules et non pas à un calcul 3D comme pour la maquette locale.

## 2. Validation du traitement d'images

Il est important de vérifier que le traitement d'images retenu est fiable. La Figure 2 propose deux « vues éclatées » ayant un niveau de rouge distinct (rouge intense sur la Figure 2a, moins intense sur la Figure 2b). Ces différences d'intensité correspondent à des positions axiales différentes : la prise de vue de la Figure 2a a été effectuée en amont de celle de la Figure 2b. On pourrait aussi rencontrer ces différences de niveaux de couleur pour des temps différents d'exposition au colorant. La différence de niveaux de couleur entre deux images n'est pas un problème puisque les marqueurs colorés sont choisis indépendamment pour chaque image. La question de sensibilité au choix des marqueurs peut par contre se poser quand, pour une image, on observe des niveaux de rouge légèrement différents, les zones moins franchement colorées que le marqueur rouge pouvant être classées de façon aléatoire d'une image à l'autre, soit blanches soit rouges. Pour les deux images traitées, les critères a, b et L ont été calculés pour 5 triplets de marqueurs différents : un rouge, un blanc et une zone sombre distincts pour chaque cas.



**Figure 2** : Exemples de vues éclatées pour la validation du traitement d'images

Le Tableau 1 présente les valeurs de a, b et L des 5 triplets de marqueurs distincts (rouge, blanc et noir) pour les deux photos proposées. Dans tous les cas, les marqueurs rouges

présentent des critères a et b qui oscillent peu autour de la moyenne et qui sont suffisamment différents de ceux des marqueurs blancs et noirs. Donc, quelque soit le marqueur rouge « représentatif » choisi, la différenciation entre les zones "rouges" et "non rouges" par les seuls critères a et b sera efficace. Pour ce qui est des zones blanches et sombres, le critère de luminosité L, extrêmement différent entre ces deux zones, permet sans aucune ambiguïté leur discrimination. Dans le Tableau 2, les valeurs de taux de mouillage calculées avec les 5 triplets de marqueurs sélectionnés sont résumées. Les écarts de taux de mouillage observés sont d'au maximum 2,7 % entre les valeurs extrêmes. Le classement des zones critiques est donc peu sensible au choix des pixels utilisés pour "marquer" chaque zone. Par ailleurs, le traitement répétitif par un même opérateur réduit la légère dispersion des résultats observée ci-dessous, et permet donc de suivre finement l'évolution du taux de mouillage en fonction de divers paramètres.

	<i>Figure 2a</i>			<i>Figure 2b</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>L</i>
<b>Noir</b>						
(1)	126,7	127,4	6,9	126,3	126,6	9,0
(2)	126,4	127,3	9,3	126,6	126,5	8,9
(3)	124,8	126,1	13,6	127,7	125,5	8,6
(4)	125,9	127,2	11,7	126,7	127,3	7,6
(5)	126,3	126,6	10,8	125,6	125,8	12,1
<b>Moyenne</b>	<i>126,0</i>	<i>126,9</i>	<i>10,5</i>	<i>126,6</i>	<i>126,3</i>	<i>9,2</i>
<b>Rouge</b>						
(1)	161,4	150,4	50,9	165,2	159,5	102,7
(2)	170,2	158,0	72,0	166,0	158,1	80,01
(3)	161,3	148,5	49,2	165,5	152,2	109,6
(4)	167,5	152,9	63,0	168,5	157,3	105,0
(5)	163,3	148,9	53,7	163,7	156,7	69,1
<b>Moyenne</b>	<i>164,6</i>	<i>151,7</i>	<i>57,8</i>	<i>165,8</i>	<i>156,8</i>	<i>93,3</i>
<b>Blanc</b>						
(1)	109,4	123,7	195,6	109,4	123,9	200,4
(2)	110,6	127,4	185,6	108,1	123,4	190,5
(3)	110,3	123,0	216,5	109,1	122,2	202,9
(4)	113,9	125,8	199,0	110,4	121,5	192,3
(5)	109,7	123,6	213,3	111,4	123,8	173,4
<b>Moyenne</b>	<i>110,8</i>	<i>124,7</i>	<i>202,0</i>	<i>109,7</i>	<i>123,0</i>	<i>191,9</i>

**Tableau 1 :** Valeurs des critères a, b et L pour 5 triplets de marqueurs choisis dans les 2 « vues éclatées »

	$f$ <i>Image colorée (photo a))</i>	$f$ <i>Image moins colorée (photo b))</i>
(1)	0,684	0,675
(2)	0,711	0,680
(3)	0,685	0,685
(4)	0,694	0,710
(5)	0,704	0,695

**Tableau 2 :** Valeurs du taux de mouillage  $f$  calculées avec les 5 triplets de marqueurs

### 3. Mise au point du protocole de mesure

La qualité de la distribution de l'écoulement liquide à l'échelle de la section du lit est un paramètre clé. Pour obtenir un taux de mouillage global reproductible d'un essai à l'autre, il est indispensable de réaliser une bonne distribution du liquide en tête de lit. La distribution des deux phases en entrée de la colonne a donc été particulièrement soignée à l'aide d'un distributeur dédié présenté au chapitre II. D'autre part, le phénomène d'écoulement préférentiel en paroi, essentiellement lié au rapport diamètre de colonne sur diamètre de particules, est ici limité : ce rapport est en effet de 24 pour les billes de 2,5 mm de diamètre, et de 11 pour les billes de 5 mm de diamètre.

Les autres paramètres préliminaires étudiés sont : la durée de l'échelon de traceur coloré et la concentration en traceur.

#### 3.1. Influence de la durée de l'échelon de traceur

Un premier test a été effectué pour évaluer si la migration du colorant dans la particule pouvait entacher d'erreur les prises de vues effectuées après un certain délai de passage du traceur. Une particule a donc été déposée sur une très fine couche de liquide coloré. La coloration du grain au niveau de la surface en contact direct avec le liquide est instantanée mais le reste de la particule ne se colore toujours pas au bout de 60 minutes.

L'influence de la durée d'injection du liquide coloré sur l'intensité de la coloration des billes et sur le taux de mouillage a ensuite été étudiée. La Figure 3 présente des prises de vues effectuées à un même niveau du lit pour une vitesse superficielle de liquide de  $V_{LS}=2\text{mm/s}$  et pour différentes durées d'injection (5, 30 et 120 minutes). La mesure de  $f$  peut être biaisée si la durée de l'échelon de traceur excède plusieurs dizaines de minutes. En effet, au bout de deux heures d'injection, le traceur a eu le temps de diffuser à l'intérieur des particules et les

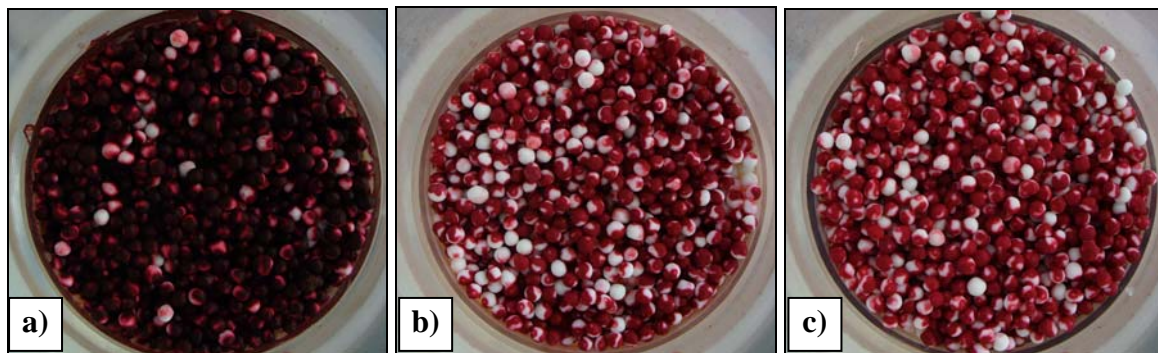


zones non irriguées prennent alors une coloration rosée (Figure 3a). Par contre, aucune différence notable n'apparaît entre les essais de 5min (Figure 3b) et 30min (Figure 3c). Le traitement d'images a permis de déterminer le taux de mouillage pour les essais de 5 min ( $f=0,779$ ) et 30 min ( $f=0,754$ ) et de confirmer quantitativement ces observations. Pour l'essai de 2h, le traitement est impossible du fait de la forte coloration et du manque de contraste qui empêche de distinguer les zones mouillées des zones d'ombre, mais il apparaît clairement que la diffusion a affecté la répartition du colorant. Le temps d'injection du traceur coloré n'a donc pas d'influence sur la détermination du taux de mouillage tant que la durée d'injection est inférieure à 30 minutes.

Le temps d'injection du liquide coloré a été optimisé en fonction de la valeur de la vitesse superficielle de liquide :

- $t_{\text{échelon}} < 10$  min pour les essais à  $V_{LS} = 8 ; 6 ; 4 ; 2$  mm/s,
- $t_{\text{échelon}} = 30$  min pour les essais à plus faibles vitesses superficielles de liquide ( $V_{LS} = 1$  et  $0,5$  mm/s).

Ces temps ont été déterminés de façon à éviter les problèmes de diffusion observés Figure 3a tout en permettant une bonne coloration de l'ensemble des modules.



**Figure 3 :** influence de la durée d'injection du liquide : a) deux heures b) trente minutes c) cinq minutes

Comme l'ont montré les expériences menées sur la maquette bidimensionnelle, la position des ruissellets reste stationnaire au cours d'un essai. Ces tendances sont confirmées par les images précédentes : les frontières entre zones sèches et mouillées sur les « vues sections » restent très nettes même après 30 min d'écoulement.

### 3.2. Influence de la concentration en colorant

La concentration en colorant retenue doit remplir trois conditions :

- permettre suffisamment de contraste pour faciliter le traitement d'images,
- éviter une saturation de la solution et donc des particules solides en suspension. Ces particules se déposent dans les capillaires et les raccords et rendent difficile le lavage de la maquette,
- ne pas modifier les propriétés de la phase liquide. En effet, la coloration du liquide s'atténue le long du lit, notamment à faibles débits de liquide. De ce fait, si la présence de colorant modifie la tension superficielle du liquide, elle pourrait influencer sur le taux de mouillage du lit et provoquer une évolution axiale qui ne serait qu'un artefact.

Pour satisfaire à ces contraintes, les concentrations initiales de rouge de Soudan dans l'heptane et d'éosine dans l'eau et l'éthanol ont été fixées respectivement à 0,2g/l, 0,3g/l et 0,3g/l.

La tension superficielle de l'heptane coloré à cette concentration est quasiment la même que celle de l'heptane pur (Tableau 3). Les mêmes tests ont été effectués sur la solution d'eau colorée et aucune influence du colorant n'a été relevée sur les propriétés du liquide à la concentration considérée. L'angle de contact de l'alumine avec les deux liquides a également été mesuré et aucune variation n'a été observée.

<i>Nature du liquide</i>	<i><math>\gamma_L</math> à 20 °C [mN/m]</i>
Heptane pur	21,2
Heptane coloré	21,0
Eau industrielle	69,5
Eau colorée	68,8

**Tableau 3 : Tension superficielle de l'eau et de l'heptane (purs et colorés)**

### 3.3. Echantillonnage des vues éclatées

Des essais ont été réalisés pour vérifier que l'échantillonnage effectué pour chaque module lors des prises de *vues éclatées* était représentatif de la population totale présente dans le module (approximativement 6900 billes de 2,5mm). Traiter un échantillon trop important en une fois n'est pas intéressant car cela conduit à des photos très larges où l'on perd en

précision sur chaque bille. Traiter l'ensemble des billes en plusieurs prises de vues est faisable mais alourdit fortement la procédure de traitement.

Pour une même population d'un module donné, deux échantillons différents de 800 billes et un échantillon de 2000 billes ont été prélevés conduisant à des taux de mouillage respectifs de 0,610 ; 0,599 et 0,603 (billes SASOL à  $V_{LS}=1$  mm/s). Un échantillon de 800 billes, représentant environ 12% de la population, apparaît donc tout à fait représentatif et sera retenu pour la suite de l'étude.

De même, on a vérifié qu'un échantillon de 15% de la population est suffisant pour les billes de diamètre 5 mm et les cylindres.

### 3.4. Mode de chargement

Le mode de chargement, décrit au chapitre II (paragraphe 4.1.b), a fait l'objet d'un soin tout particulier puisqu'il conditionne directement la structure et la porosité du lit (Tableau 4). Il est en effet primordial d'avoir une porosité constante d'un essai à l'autre (avec les mêmes billes) pour pouvoir les comparer. La quantité de particules introduite est donc pesée à chaque chargement et un écart maximum de 1% est autorisé entre deux chargements. Si cet écart est supérieur, le remplissage de la colonne est repris.

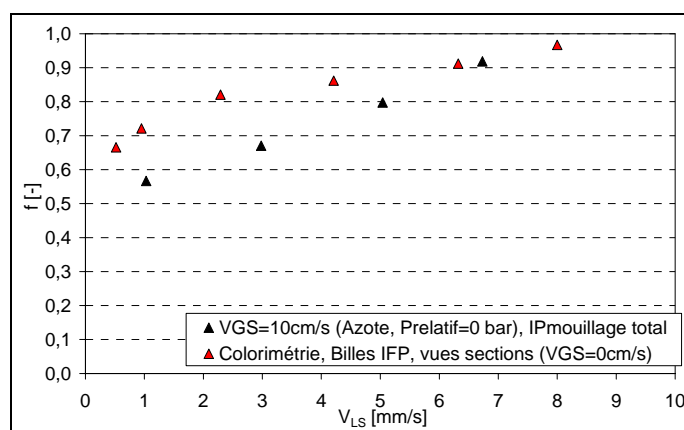
<i>Type de billes</i>	<i><math>\varepsilon_B</math> [-]</i>
Billes SASOL ( $d_p=2,5$ mm)	0,397
Billes IFP ( $d_p=2,5$ mm)	0,372
Billes CALDIC ( $d_p=5,5$ mm)	0,407
Cylindres SASOL ( $d_{pe}=2,9$ mm)	0,420

**Tableau 4 : Porosité de lit pour les différents types de particules**

## 4. Comparaison des résultats obtenus par traçage et colorimétrie

La Figure 4 présente l'évolution du taux de mouillage avec la vitesse superficielle de liquide pour les billes IFP, les taux de mouillage ayant été mesurés par la méthode de traçage sur la maquette IFP et par colorimétrie dans la colonne transparente. La vitesse superficielle du gaz (azote) n'ayant que peu d'effets sur le taux de mouillage dans la gamme 0 - 10 cm/s (voir chapitre VI), les deux séries présentées sont tout à fait comparables. Notons que pour les billes IFP (communes aux deux mesures) seules les « vues sections » de colorimétrie ont été

photographiées, qui, comme nous le verrons par la suite, peuvent conduire à une surestimation du taux de mouillage (orientation préférentielle par rapport à l'écoulement).



**Figure 4 :** Comparaison des résultats obtenus par traçage et colorimétrie sur un cas test

Dans ces conditions et compte tenu des incertitudes de mesure avec ces deux méthodes ( $\pm 5\%$ ), on peut considérer que les deux techniques conduisent à des résultats similaires et sont par ailleurs complémentaires.

En effet, la colorimétrie favorise l'accès à des données plus riches comme le taux de mouillage par bille, sa distribution radiale et son évolution axiale. De plus, la technique de colorimétrie a l'avantage d'être complètement indépendante de l'évaluation de paramètres comme  $Pe_L$  ou  $Bi$ . La technique de traçage apparaît quant à elle beaucoup moins lourde à mettre en œuvre et permet de caractériser n'importe quel pilote du moment qu'un traceur non adsorbable est détectable avec une précision suffisante.

Si l'on considère que la méthode de colorimétrie est la méthode de référence, la bonne concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes permet de valider les hypothèses envisagées pour le traitement des données de traçage (modèle d'écoulement piston, transfert non limitant).

Ces deux techniques seront donc utilisées pour la caractérisation du taux de mouillage dans l'étude paramétrique (chapitre VI).

## Conclusions

Une méthode de mesure originale et directe du taux de mouillage en réacteur à lit fixe est proposée et validée. Elle associe colorimétrie et traitement d'images sur une maquette adaptée. La mise au point du protocole de mesure a été validée. Cette technique, qui reste très lourde puisque nécessitant le chargement/déchargement du lit à chaque essai, a l'avantage d'accéder à des informations globales, comme le taux de mouillage moyen sur l'ensemble du lit, mais aussi à des données plus locales comme l'évolution axiale du taux de mouillage ou sa distribution par particules. Elle apparaît comme un complément idéal de la technique de traçage et sera exploitée au maximum pour l'étude du taux de mouillage.



## PARTIE D : DETERMINATION DE $K_{LS}$ PAR DISSOLUTION

---

Dans cette partie sont présentés les essais préliminaires à l'étude paramétrique du coefficient de transfert liquide-solide  $k_{LS}$ . La méthode de dissolution a d'abord été mise en œuvre sur un système simple, un lit noyé (en liquide seul sans écoulement de gaz), afin de déterminer ses conditions optimales d'utilisation, notamment la nature du solide et la hauteur du lit de billes actives à utiliser. La mise au point a été réalisée sur le banc d'essais présenté chapitre II (paragraphe 4.1 b). Deux liquides ont été étudiés, l'eau et l'heptane. La méthode a ensuite été éprouvée sur le pilote IFP dans des conditions semi-industrielles.

## 1. Mise au point du protocole de mesure

### 1.1. Choix et fabrication du solide

#### a) Choix du solide

La mesure du transfert de matière liquide-solide envisagée nécessite de travailler avec un produit à la fois peu soluble dans l'eau mais aussi dans l'heptane (l'utilisation de ce solvant permettant de se rapprocher des conditions opératoires d'un réacteur industriel). Trois produits sont généralement utilisés avec l'eau : le naphthalène, l'acide benzoïque et le  $\beta$ -naphthol. Dans un premier temps, les solubilités de ces solides ont été mesurées dans l'eau et l'heptane, cette donnée n'étant pas systématiquement disponible dans la littérature.

	<i>Solubilité dans l'eau (g/L) (Littérature)</i>	<i>Solubilité mesurée dans l'eau (g/L) à 23°C</i>	<i>Solubilité mesurée dans l'heptane (g/L) à 25°C</i>
<i>Naphtalène</i>	0,03 à 25°C	0,025	90 (Très soluble)
<i><math>\beta</math>-Naphthol</i>	0,74 à 25°C	0,71	1
<i>Acide Benzoïque</i>	2,9 à 20°C	2,6	6

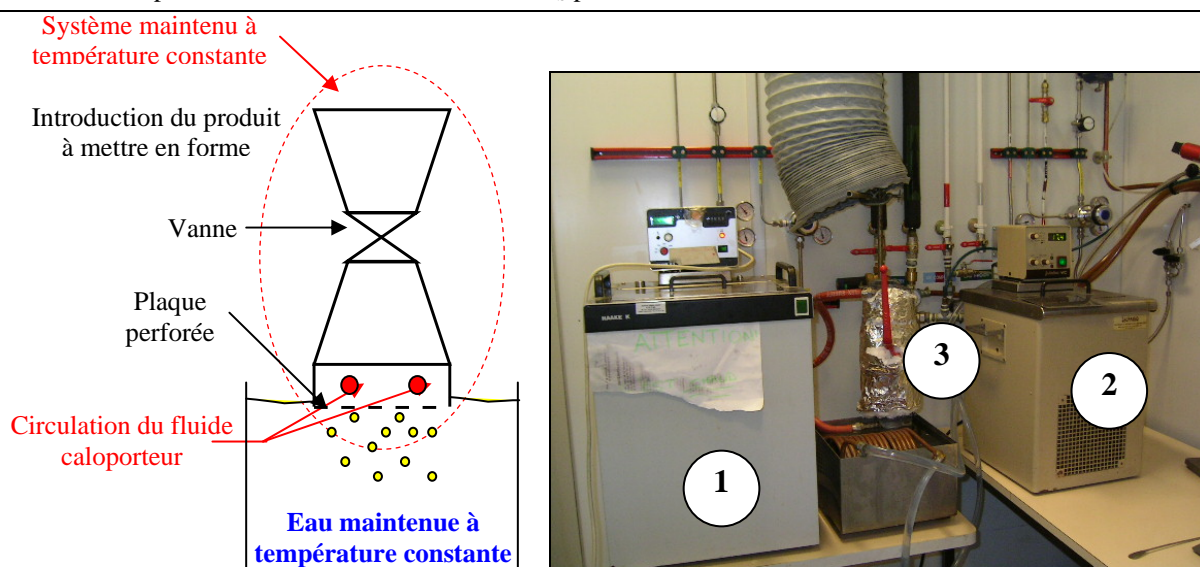
**Tableau 1 : Solubilité dans l'heptane et l'eau des solides envisagés pour la mesure de  $k_{LS}$**

Le  $\beta$ -naphthol est clairement le solide le mieux approprié pour les mesures de  $k_{LS}$  dans l'heptane. Le naphthalène a une solubilité dans l'eau intéressante mais est trop soluble dans l'heptane.

#### b) Fabrication des billes de $\beta$ -naphthol

Le procédé de "prilling fusion", classiquement utilisé pour la mise en forme de solide, est employé. Cette technique consiste à faire passer le produit solide en surfusion à travers une plaque perforée. Les gouttes ainsi formées sont ensuite solidifiées par trempe thermique dans un récipient contenant de l'eau dont la température est contrôlée. La maquette (Figure 1) est composée d'un pot d'alimentation (3) formé de deux zones principales : d'une part la zone supérieure où le produit solide à mettre en forme est chauffé pour devenir liquide, et d'autre part la zone inférieure qui comporte à sa base une plaque perforée de trous de 0,5 mm de diamètre.





**Figure 1 : Dispositif du procédé « prilling fusion »**

Les deux zones sont séparées par une vanne, et le système est porté à une température supérieure à la température de fusion du solide à mettre en forme. Pour cela, un serpentin en cuivre, relié à un bain thermostaté (1), entoure le système. La plaque perforée est également traversée par le serpentin pour la maintenir à température. Un second bain (2) maintient constante la température de refroidissement.

Des conditions optimales de température, précisées ci-dessous, ont été déterminées pour fabriquer des billes les plus uniformes possibles en forme et en taille (entre 2 et 5 mm de diamètre), et produire une grande quantité de billes en un essai.

- Température de chauffe (bain 1), 140 °C.
- Température de trempe (bain 2), 70 °C.
- Epaississement de l'eau de refroidissement à la CMC (0,375 g/l) pour diminuer la vitesse de chute des gouttes dans le liquide et obtenir des billes plus sphériques.



**Figure 2 : Billes obtenues.**

### 1.2. Détermination de la hauteur optimale de lit actif

La mesure de transfert de matière liquide-solide par dissolution a été mise en œuvre à l'IFP Lyon (G. Petit, 2002). Ces travaux, basés sur le suivi de la dissolution du paradichlorobenzène, ont montré que le choix de la hauteur de lit actif était primordial pour assurer une détermination précise de  $k_{LS}$ . Il faut également vérifier que la quantité de solide dissous entraînée par le gaz par effet de strippage de la phase liquide reste négligeable : pour  $V_{LS}=1\text{cm/s}$  et  $V_{GS}=10\text{cm/s}$ , la quantité transférée en phase gaz à l'équilibre correspond à 0,01% de la quantité totale transférée. De plus, le bilan de matière global, réalisé par pesée du lit avant le début des essais et à la fin de la campagne permet de vérifier que la quantité transférée en phase gaz est négligeable.

Le choix de la hauteur de lit actif est difficile. Deux critères permettent de déterminer une hauteur optimale. Premièrement, l'incertitude sur  $k_{LS}$  ne doit pas être trop importante. Deuxièmement, la concentration de naphthol en sortie  $C$  ne doit pas excéder 70% de la concentration à saturation  $C^*$  pour limiter les problèmes de précision d'analyse. Ces deux conditions conduisent à déterminer les hauteurs minimale et maximale du lit.

Si l'on considère l'écoulement piston, l'expression suivante de  $\frac{C}{C^*}$  est obtenue :

$$\frac{C}{C^*} = 1 - \exp\left(-\frac{k_{LS} \cdot a_{LS} \cdot S \cdot Z}{Q_L}\right) \quad \text{Equation 5D.1}$$

Deux termes interviennent dans l'expression de l'incertitude relative de  $k_{LS}$  (équation 5D.2). Le premier traduit l'erreur relative sur la hauteur de lit mesurée : on considère une erreur absolue d'un rayon de particules, soit 1,5mm. Le second présente l'erreur relative sur la concentration en naphthol mesurée, directement liée à l'appareil de mesure : d'après les données constructeur du spectrophotomètre UV utilisé (Varian), on peut estimer  $dC=0,003$  g/l.

$$\frac{dk_{LS}}{k_{LS}} = \frac{dZ}{Z} + \frac{dC V_{LS}}{(a_{LS} Z k_{LS} C^* \exp\left(-\frac{k_{LS} \cdot a_{LS} \cdot Z}{V_{LS}}\right))} \quad \text{Equation 5D.2}$$

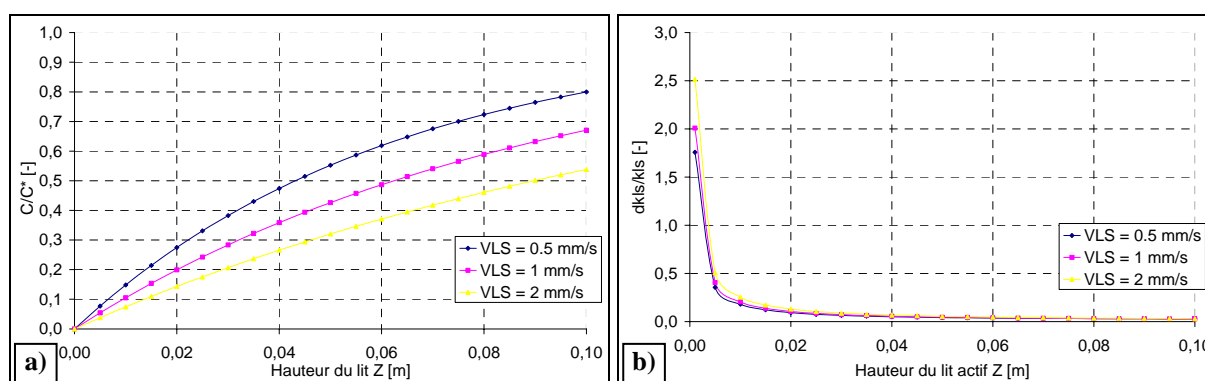
La corrélation de Ranz et Levenspiel [Kunii et Levenspiel, 1969] (Equation 5D.3) est classiquement utilisée pour prédire le coefficient de transfert de matière en écoulement monophasique et servira donc de référence ici dans l'équation 5D.2. La diffusivité moléculaire

du naphthol  $D_m$  a été calculée dans l'eau et l'heptane par la relation de Wilke et Chang, conduisant respectivement à  $7,76.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  et  $2,62.10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

$$k_{LS} = \left( \frac{D_m}{d_p} \right) \cdot (2 + 1,8 \cdot Sc_L^{0,333} \cdot Re_L^{0,5}) \quad \text{Equation 5D.3}$$

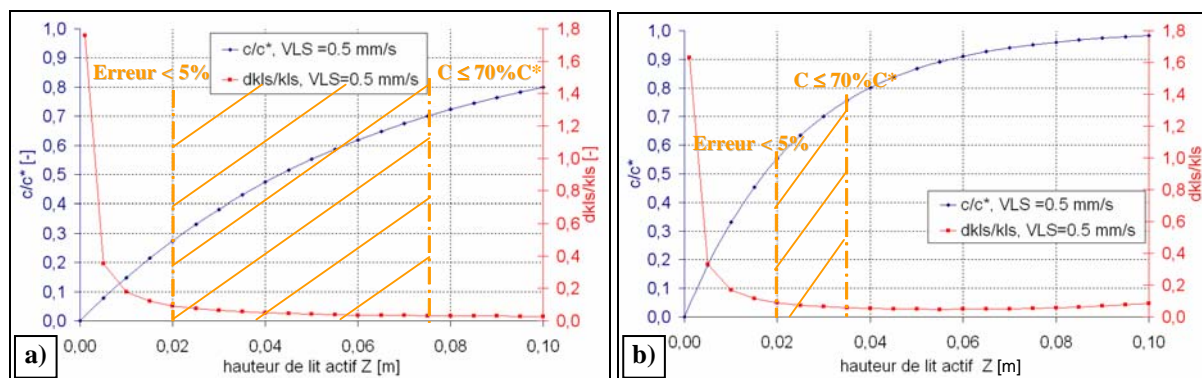
La Figure 3 montre que  $\frac{C}{C^*}$  est beaucoup plus sensible à la vitesse superficielle de liquide que  $\frac{dk_{LS}}{k_{LS}}$ . Pour connaître la hauteur de lit maximale (fixée par  $C/C^*$ ), on se place donc dans le cas correspondant à la vitesse superficielle de liquide la plus faible de l'étude (0,5 mm/s) et on calcule la hauteur de lit pour laquelle les 70% de  $C^*$  sont atteints.

La hauteur minimale est ensuite fixée de façon à obtenir une erreur relative  $\frac{dk_{LS}}{k_{LS}}$  inférieure à 5%.



**Figure 3 :** Evolution de  $C/C^*$  et de  $dk_{LS}/k_{LS}$  avec la hauteur de lit actif pour différentes  $V_{LS}$  (cas de l'eau)

La Figure 4 présente les gammes de hauteur de lit dans lesquelles il est possible de travailler. La gamme est beaucoup plus large pour l'eau que pour l'heptane puisque qu'on atteint la saturation beaucoup plus rapidement dans l'heptane. Fabriquer des billes de naphthol étant relativement long, la hauteur de lit choisie sera relativement proche de la limite basse : respectivement 3 à 4 cm pour les essais menés avec l'eau et 2 à 3 cm pour ceux réalisés avec l'heptane.



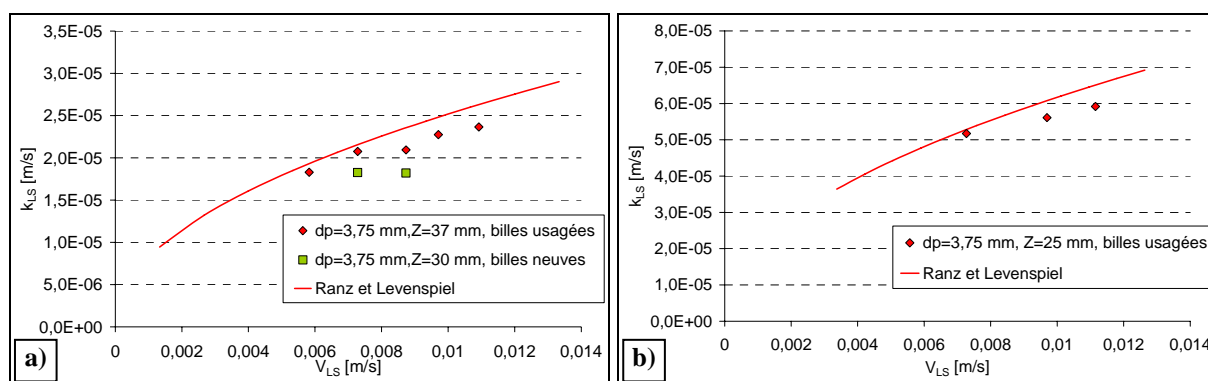
**Figure 4 :** Détermination de la hauteur de lit actif optimale a) pour l'eau b) l'heptane

## 2. Mesures de $k_{LS}$ en lit noyé et en lit ruisselant

### 2.1. Mesures en lit noyé de liquide

Les mesures de  $k_{LS}$  en lit noyé ont été réalisées sur la colonne en altuglas (thermostatée) de 3 cm de diamètre. Des billes de verre sont placées en amont et en aval du lit de  $\beta$ -naphtol. La Figure 5 présente l'évolution du  $k_{LS}$  avec la vitesse superficielle de liquide pour l'eau et l'heptane en écoulement ascendant. On observe bien l'effet positif de la vitesse de liquide, mais le coefficient de transfert reste légèrement inférieur à la loi de Ranz et Levenspiel (de l'ordre de 10% pour la plupart des expériences). Ce faible écart peut s'expliquer par la présence de bulles piégées dans la colonne et faussant légèrement l'évaluation de l'aire d'échange.

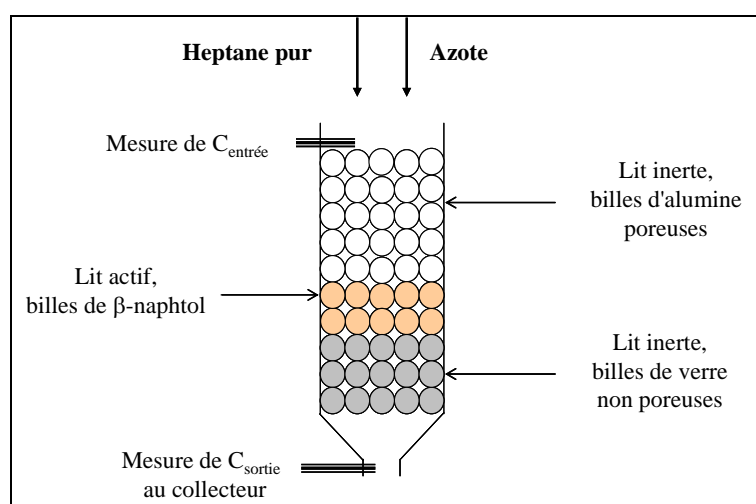
Pour le lit constitué de billes 'neuves' (n'ayant jamais servi), l'écart est cependant plus important. En effet, les billes étant fabriquées par fusion, une fine pellicule se forme à la surface des billes qui n'a pas les mêmes propriétés que le naphtol massique, étant en contact direct avec la solution de trempe. Une fois cette pellicule dissoute, les résultats obtenus sont tout à fait en accord avec la littérature. Il est donc important de conditionner la surface des billes avant de les utiliser.



**Figure 5 : Evolution de  $k_{LS}$  avec  $V_{LS}$  en lit noyé pour a) l'eau et b) l'heptane**

## 2.2. Mesures en lit ruisselant

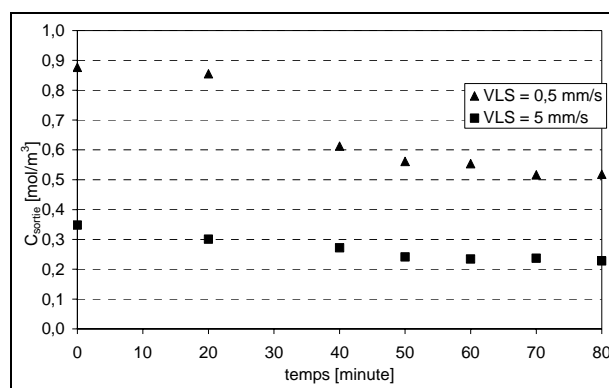
Pour les mesures de  $k_{LS}$  dans la maquette IFP, l'objectif était de se rapprocher au maximum des conditions opératoires fixées lors des mesures de taux de mouillage par traçage ou colorimétrie. Utiliser des billes de verre en amont du lit de solide actif était donc à éviter, afin de limiter au maximum une modification de la répartition du liquide par rapport aux conditions de mesure de  $f$ . Le naphthol ayant tendance à s'adsorber sur l'alumine, il n'est pas possible de fonctionner avec une recirculation de liquide, la concentration en naphthol à l'amont du lit n'étant pas quantifiable. Les essais ont donc été effectués à flux perdu en alimentant le lit en heptane pur. Le lit de  $\beta$ -naphthol est placé dans le tiers inférieur de la colonne pour que le régime hydrodynamique soit bien établi à son niveau. A l'aval du lit de  $\beta$ -naphthol, des billes de verre ont été disposées pour pouvoir prélever des échantillons liquides représentatifs au niveau du collecteur tout en évitant l'adsorption parasite du  $\beta$ -naphthol (Figure 6).



**Figure 6 : Chargement du pilote sous pression pour les mesures de  $k_{LS}$**

Les billes de  $\beta$ -naphtol étant consommées, le diamètre, et par conséquent l'aire spécifique des particules, diminuent au cours des essais. La diminution de masse du lit, déterminée par bilan matière (connaissant la masse initiale et mesurant la concentration de sortie), permet de recalculer pour chaque essai le diamètre équivalent des particules et donc l'aire spécifique exacte correspondant à la mesure. Cette précaution permet de déterminer  $k_{LS}$  avec précision.

Le coefficient de transfert de matière étant affecté par la diminution du diamètre des particules, le lit est utilisé jusqu'à une diminution de diamètre maximale de 10%, ce qui correspond grossièrement à une dizaine d'heures de manipulation. La Figure 7 présente l'évolution de la concentration en  $\beta$ -naphtol en sortie du réacteur avec le temps. On constate que le temps de stabilisation de la concentration est de 50 à 60 minutes. Un lit de billes de  $\beta$ -naphtol permet donc de mener une dizaine d'expériences.



**Figure 7 :** Evolution de la concentration en  $\beta$ -naphtol à la sortie du réacteur avec le temps ( $V_{GS}=10\text{cm/s}$ )

## Conclusions

Cette étude préliminaire a montré que malgré son apparente simplicité la méthode de dissolution nécessitait un soin tout particulier lors de sa mise en œuvre :

- élimination stricte des bulles de gaz par un écoulement rapide en début d'essais,
- choix du solide actif – soluble mais pas trop (le  $\beta$ -naphtol est apparu ici comme le solide le plus approprié aux mesures de  $k_{LS}$  dans l'heptane),
- choix de la hauteur de lit actif (satisfaisant aux contraintes analytiques),
- position du lit actif dans la colonne pour mesurer une concentration en solide dissous la plus représentative possible de l'ensemble.

Une fois ces précautions prises, les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature en écoulement monophasique liquide.

Le protocole de mesure mis au point a été retenu pour l'étude paramétrique effectuée en lit ruisselant.





# CHAPITRE VI :

## ETUDE PARAMETRIQUE EN LIT FIXE

### DU TAUX DE MOUILLAGE ET

### DU TRANSFERT LIQUIDE-SOLIDE

L'étude sur le lit modèle 2D a permis de mettre en évidence un certain nombre de tendances, notamment l'influence prépondérante de l'angle de contact et de la porosité interne sur le taux de mouillage. Cependant, la géométrie très particulière de cette maquette, assez éloignée du lit fixe, laisse un certain nombre de questions en suspens. Que deviennent ces tendances en lit fixe ? Quel est l'impact du confinement ? Quels impacts ont les conditions opératoires, la forme et la taille des particules ? Quelles sont les échelles caractéristiques du mouillage en lit fixe et sa répartition est-elle uniforme pour l'ensemble des particules ? Y a-t-il une évolution axiale du taux de mouillage, des hétérogénéités radiales ?

Durant cette étude, plusieurs niveaux d'investigation sont donc envisagés. Le premier champ d'investigation est une étude locale, grain à grain, permettant de dégager une distribution de taux de mouillage et une échelle caractéristique. Cette étude a pu être réalisée grâce à la méthode colorimétrique.

Le deuxième porte sur l'étude du taux de mouillage moyen de la colonne en fonction des paramètres opératoires classiques : vitesses superficielles de liquide et de gaz, pression opératoire, taille et forme des particules. L'effet de la physico-chimie mis en évidence sur la monocouche de billes a également été examiné. Cette étude paramétrique s'appuie à la fois sur les résultats de colorimétrie et de traçage de la phase liquide.

## 1. Etude expérimentale du taux de mouillage f

Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées avec l'**heptane**, sauf mention contraire (paragraphe 1.3). Il est difficile de trouver des particules d'alumine qui ne diffèrent que par la taille ou la forme. C'est pourquoi nous avons été amenés à utiliser différentes aluminés commerciales pour cette étude : billes et cylindres SASOL (de diamètre équivalent 2,5 et 2,9mm), billes IFP et billes CALDIC (respectivement de 2,5 et 5,5mm de diamètre et ayant des affinités pour l'heptane similaires – voir chapitre III).

### 1.1. Caractérisation du taux de mouillage à différentes échelles

#### a) Distribution des zones mouillées

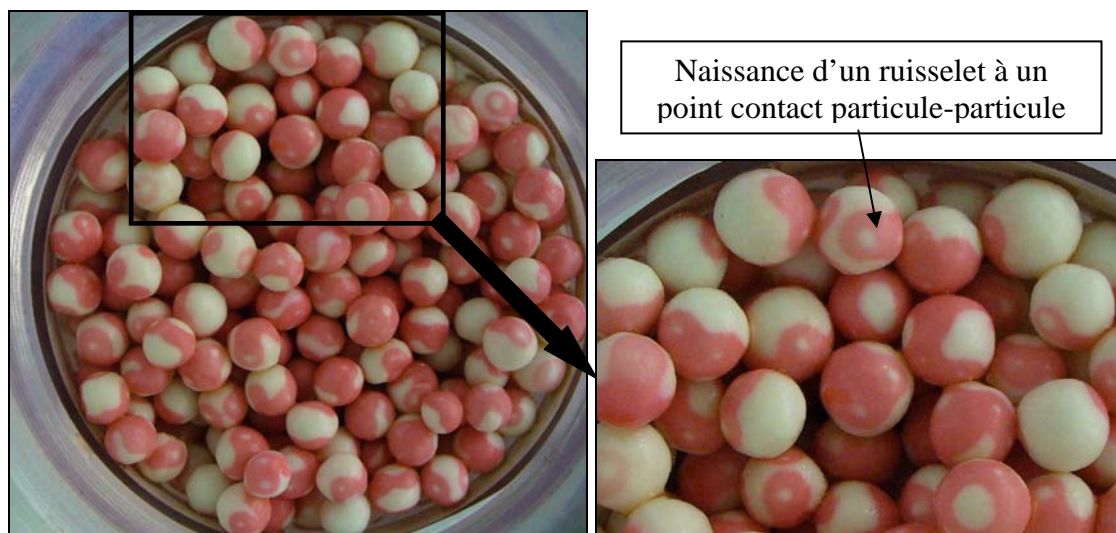
##### *$\alpha$ ) Répartition des zones mouillées sur une particule*

Même sans calcul, l'examen des photographies prises directement dans la colonne (Figure 1 et Figure 2) permet de se faire une première idée de l'écoulement dans le lit.

Les frontières entre les zones sèches et mouillées sont, comme nous l'avons déjà signalé, très nettes. De plus, les points de contact particule-particule apparaissent clairement sous la forme de petites taches blanches au milieu du rouge. Autour de ces points de contact, la coloration est généralement plus marquée, preuve que des poches de liquide (plus ou moins stagnantes) se forment dans ces zones de contact entre deux particules.



**Figure 1 :** Exemple de prise de vue sur une section de colonne pour les billes SASOL de 2,5mm de diamètre ( $V_{LS}=6\text{mm/s}$  ;  $V_{GS}=0\text{cm/s}$ )



**Figure 2 :** Exemple de prise de vue sur une section de colonne pour les billes CALDIC de 5,5mm de diamètre ( $V_{LS}=2\text{mm/s}$  ;  $V_{GS}=0\text{cm/s}$ ), cas de l'eau

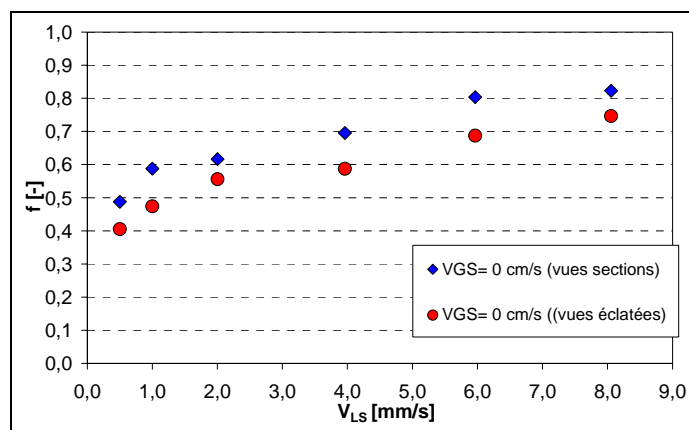
Les ruisselets de liquide transitent entre ces poches qui orientent l'écoulement : un point de contact latéral dirige préférentiellement l'écoulement suivant l'axe de symétrie passant par le diamètre des deux particules. Il semble que les ruisselets de liquide se redistribuent au niveau de ces poches (Figure 2).

Comme nous l'avons évoqué au chapitre V-Partie C, l'association du piston et des deux colonnes coulissantes permet de découper le lit en volumes de 3,5cm de hauteur (appelé par la suite modules ou tronçons). Deux types d'acquisitions sont réalisées sur la maquette de colorimétrie : les « vues sections », prises directement dans la colonne, et les « vues éclatées », pour lesquelles un échantillon de billes est réparti aléatoirement sur une plaque et photographié. La Figure 3 compare les taux de mouillage moyens dans la colonne calculés à partir des deux types d'acquisition pour plusieurs vitesses de liquide. Les calculs de taux de mouillage moyens ou par bille sont basés sur la surface projetée de la particule et non pas sur un calcul 3D comme pour la maquette locale à cause du faible nombre de pixels que représenterait chaque bille. De plus, pour le calcul du taux de mouillage moyen correspondant aux « vues sections » ou aux « vues éclatées », le premier tronçon placé directement sous l'alimentation n'a pas été pris en compte car il n'est pas représentatif de l'ensemble du lit.

Les « vues sections » conduisent pour les billes SASOL (2,5mm de diamètre) à des taux de mouillage supérieurs d'environ 10% aux « vues éclatées » (quel que soit le débit liquide). Cet écart supérieur à celui de l'incertitude de mesure est significatif. Il semble donc que le mouillage ne soit pas symétrique par rapport au plan horizontal, avec des billes préférentiellement mouillées sur leur moitié supérieure (orientée vers l'écoulement).

Cependant, ce résultat n'a pu être confirmé par une prise de vue du dessous des billes sur une section donnée.

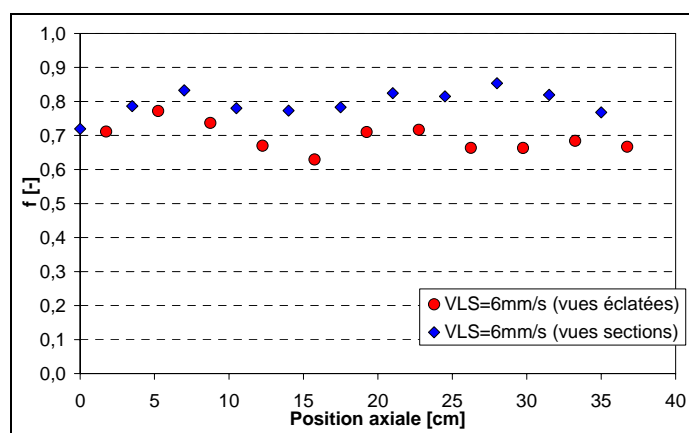
Les « vues éclatées » sont a priori plus significatives pour une mesure du taux de mouillage moyen dans la colonne, puisqu'elles considèrent indifféremment les deux hémisphères des particules. Par la suite, et sauf mention particulière, les taux de mouillage moyennés sur la colonne correspondront aux « vues éclatées ».



**Figure 3 :** Comparaison des taux de mouillage moyens obtenus à partir des « vues sections » et « vues éclatées » pour les billes SASOL

Par contre, les « vues sections » apportent des informations complémentaires concernant l'hétérogénéité radiale du taux de mouillage, la position et la taille des zones sèches.

La Figure 4 présente l'évolution axiale des taux de mouillage obtenus par section ou module pour les deux types de vues ; comme sur la Figure 3, on retrouve un taux de mouillage un peu plus élevé en « vues sections » qu'en « vues éclatées », de façon à peu près homogène dans la colonne.

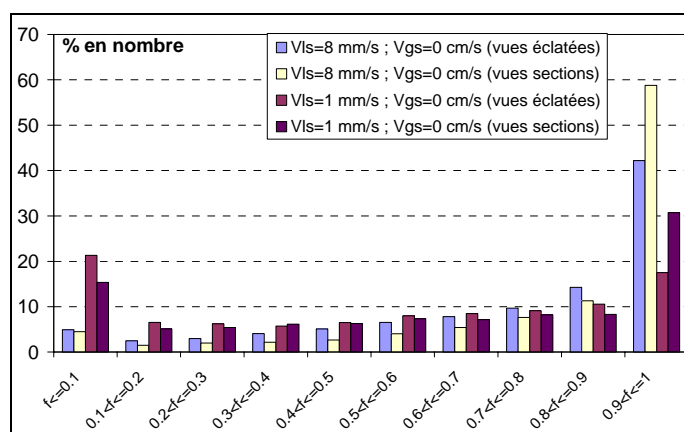


**Figure 4 :** Comparaison des taux de mouillage obtenus à partir des « vues sections » et « vues éclatées » pour les billes SASOL ( $V_{GS}=0\text{cm/s}$ ) : évolution axiale de  $f$

### *$\beta$ ) Distribution du taux de mouillage en nombre de particules*

La méthode colorimétrique permet de calculer le taux de mouillage de chaque bille d'une section (« vues sections ») ou d'un module (« vues éclatées »), et peut donner accès à la distribution du taux de mouillage : pourcentage (en nombre) des billes de la colonne qui ont un taux de mouillage appartenant à une certaine classe (Figure 5). Les « vues sections » présentent nettement plus de billes complètement mouillées que les « vues éclatées », mais un peu moins de billes dans les autres classes, ce qui conduit à un taux de mouillage moyen plus élevé comme observé Figure 3. Deux répartitions peuvent être rencontrées selon la vitesse du liquide. Les vitesses élevées (ici 8mm/s) se caractérisent par un maximum important pour la classe la plus élevée ( $0,9 < f \leq 1$ ), puis une diminution du pourcentage selon les taux de mouillage décroissants : d'après les « vues éclatées », 42% des billes sont complètement mouillées, 5% sont complètement sèches, et les 53% restants ont des taux de mouillage intermédiaires (avec 5 à 10% dans chaque classe), le taux moyen étant de 0,75. Pour les vitesses faibles (ici 1mm/s), le maximum correspond aux taux de mouillage les plus faibles, puis le reste de la distribution suit le schéma précédent avec un maximum secondaire à la classe la plus élevée et une décroissance du nombre selon les taux de mouillage décroissants : d'après les « vues éclatées », 21% des billes sont complètement sèches, 18% complètement mouillées et les 61% restants ont des mouillages intermédiaires, la moyenne étant de 0,48.

Donc, quand le taux de mouillage moyen varie de 0,75 à 0,48, sa distribution varie de façon importante, faisant apparaître beaucoup plus de billes sèches et nettement moins de parfaitement mouillées. L'impact sur la réaction devrait être important, un plus grand nombre de particules devenant « inertes ».

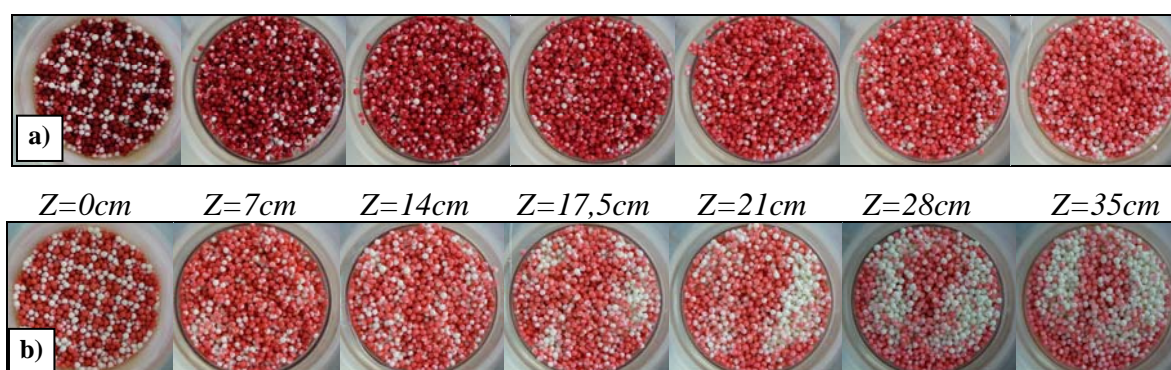


**Figure 5 : Distribution des taux de mouillage sur les billes SASOL pour deux vitesses de liquide et les deux types de vues**



b) Effets du prémouillage et de l'alimentation de liquide sur  $f$  *$\alpha$ ) Prémouillage*

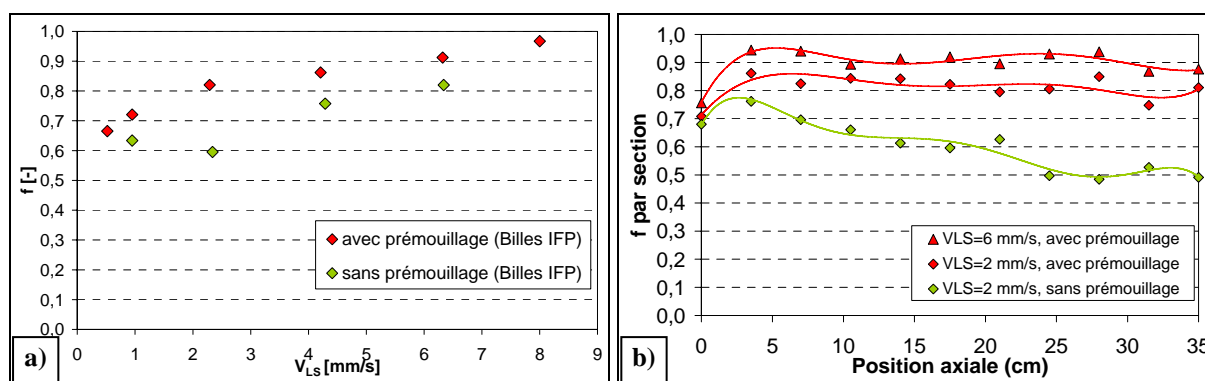
Des expériences ont été menées avec et sans prémouillage sur les billes IFP, afin d'illustrer l'influence de la mise en œuvre du réacteur sur le taux de mouillage. Le prémouillage consiste à noyer préalablement la colonne de liquide pour immerger totalement le lit. La vanne de sortie est fermée et le lit rempli très lentement de liquide pour éviter de piéger des bulles d'air. Les photos présentées Figure 6, et correspondant à  $V_{LS}=2$  mm/s, illustrent l'effet incontestable du prémouillage. En effet, deux importantes zones sèches apparaissent progressivement le long du lit lors de l'essai sans prémouillage. Ces zones peuvent disparaître d'une position axiale à une autre, notamment pour  $V_{LS}$  élevée.



**Figure 6 : Evolution axiale du mouillage dans la colonne ( $V_{LS}=2$ mm/s)**  
a) avec prémouillage et b) sans prémouillage

Les valeurs de taux de mouillage portées sur la Figure 7 confirment l'impression visuelle donnée par la Figure 6 et l'impact important que le prémouillage a sur le taux de mouillage moyen (Figure 7a), surtout à faible débit de liquide. Le taux de mouillage moyen est inférieur d'au moins 10% pour les essais sans prémouillage par rapport aux essais avec prémouillage, cet écart grandissant quand la vitesse superficielle du liquide diminue. A faibles vitesses de liquide, de véritables zones sèches se forment en l'absence de prémouillage, qui vont limiter les performances des réacteurs.

Sans prémouillage, le liquide prend des chemins préférentiels dictés par l'état de surface, la distribution de porosité locale du lit ... et ces « chemins » ainsi formés guident l'écoulement de façon stable. C'est exactement le phénomène rencontré sur un pare brise de voiture lorsqu'il pleut. Si le pare brise est au départ sec, les gouttes de pluie vont prendre une trajectoire, qui peut varier d'un jour à l'autre mais qui restera la même durant toute l'averse.



**Figure 7 : Effet du prémouillage ( $V_{GS}=0\text{cm/s}$ ) a) sur le taux de mouillage moyen des « vues sections » et b) sur l'évolution axiale du taux de mouillage par section**

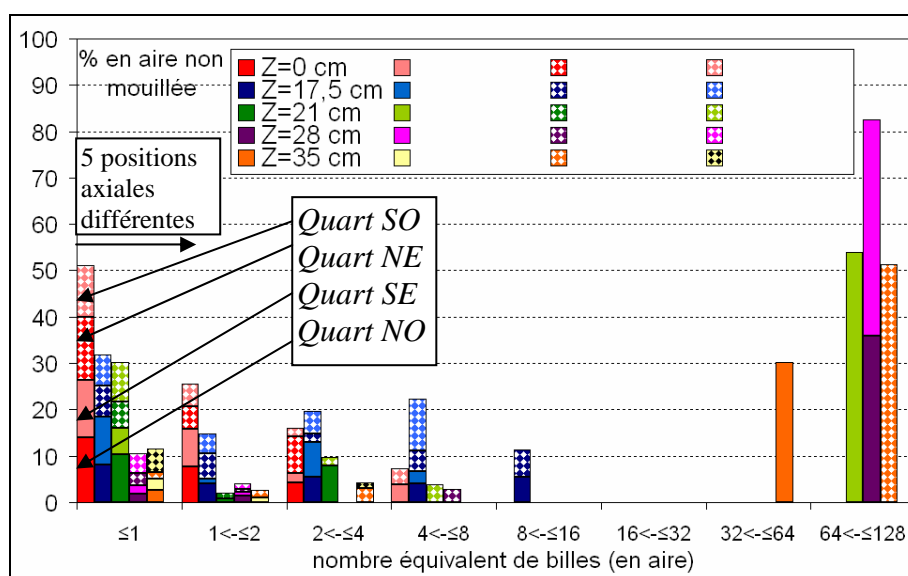
Par contre, le prémouillage offre au liquide une plus grande probabilité de circuler sur toute la surface de toutes les particules car il gommerait quelque peu l'effet des hétérogénéités de surface des particules en établissant un film de liquide très fin, mais pas forcément continu sur toute la structure du lit. De plus, le prémouillage peut favoriser la formation des ménisques liquides aux points de contact particule-particule, qui vont permettre la création de ruisselets.

Il faut surtout avoir à l'esprit que les particules d'alumine sont poreuses. En prémouillant le lit, les pores se remplissent de liquide sous l'effet des forces capillaires. Des ponts se forment entre le liquide intra et extra particulaire et favorisent l'étalement du film, *le liquide attirant le liquide*. Ces conclusions rejoignent celles présentées par Maiti et coll. [2005]. Ces auteurs ont travaillé sur une plaque perforée inclinable, pour représenter une particule poreuse. Ils ont mis en évidence que pour se décrocher les gouttes de liquide en contact avec « les pores » de la particule nécessitaient d'augmenter l'effet de la force de gravité, et donc d'incliner plus fortement la plaque.

L'absence de prémouillage rend donc la répartition spatiale du liquide très aléatoire mais aussi probablement non reproductible. En effet, le taux de mouillage moyen à  $V_{LS}=1\text{ mm/s}$  est légèrement plus élevé qu'à  $V_{LS}=2\text{ mm/s}$  du fait de l'apparition des deux zones sèches Figure 6b. Par contre, en prémouillant le lit, une bonne reproductibilité des résultats est assurée. Par exemple, pour l'expérience avec prémouillage à  $V_{LS}=2\text{ mm/s}$  et pour les billes IFP et SASOL, deux essais ont été réalisés à chaque fois, qui conduisent tous deux aux mêmes résultats : respectivement 0,835 et 0,830 (billes IFP) et 0,639 et 0,620 (billes SASOL). L'écart de reproductibilité que l'on peut associer à l'incertitude de mesure peut donc être estimé à 5%.

La Figure 7b décrit l'évolution axiale du taux de mouillage avec et sans prémouillage. Quand le lit est prémouillé, la longueur d'établissement du taux de mouillage est comprise entre 3 et 5 cm de lit pour  $V_{LS} \geq 2$  mm/s (soit environ 15 diamètres de particule). A très faible débit de liquide, la stabilisation axiale de l'écoulement peut malgré tout demander un peu plus de longueur. Par contre, sans prémouillage,  $f$  ne se stabilise qu'après 20 cm de lit à  $V_{LS}=2$  mm/s.

Enfin, la Figure 8 présente l'évolution de la taille et de la position des structures non mouillées dans le cas d'un lit non prémouillé ( $V_{LS}=2$  mm/s). La section de la colonne est découpée en quatre quarts (Nord-Est, Nord-Ouest, Sud-Est, Sud-Ouest) pour évaluer la stabilité axiale des zones sèches observées Figure 6b. L'aire et le centre de gravité de chaque structure sèche sont déterminés. Cette aire est comparée à une dimension caractéristique, la surface d'une particule (particule de 2,5mm de diamètre), pour tracer un histogramme où chaque structure est classée suivant le nombre de particules équivalentes qu'elle représente. Le centre de gravité sert de repère pour classer aussi les zones sèches selon le découpage proposé. On obtient ainsi un histogramme empilé, où le pourcentage (en surface sèche projetée) de ces structures est porté en ordonnée, et leur taille en abscisse.



**Figure 8 :** Evolution axiale de la position et de la taille des structures non mouillées : billes IFP, lit non prémouillé ( $V_{GS}=0$  cm/s et  $V_{LS}=2$  mm/s)

Entre  $Z=0$  et 17,5 cm (barres rouges et bleues), la taille des structures est faible et leur répartition homogène. A  $Z=21$  cm, une structure de grande taille naît au SE (barre vert clair) qui représente environ 50% en aire de l'ensemble des zones non mouillées. Cette poche perdure dans la moitié Est sur toute la longueur de la colonne. Une seconde structure apparaît



à l'opposé à  $Z=28\text{cm}$  (barre violet foncé). Ces deux structures représentent alors à elles seules 80% des zones non mouillées.

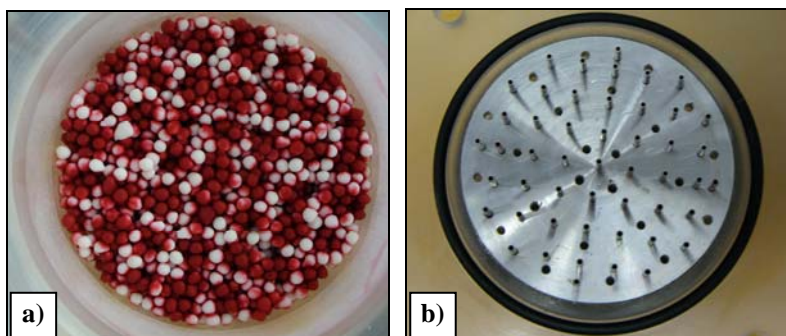
A faibles vitesses superficielles de liquide dans un lit non prémouillé, de grandes poches non mouillées ont donc tendance à se former progressivement. Le prémouillage limite la formation de ces zones en favorisant la répartition du liquide tout au long du réacteur.

Pour conclure, cette comparaison confirme que **le prémouillage favorise une répartition homogène et rapide du liquide** sur la section du réacteur, alors que sans prémouillage, les résultats sont beaucoup plus aléatoires.

### *$\beta$ ) Distribution du liquide*

#### ☞ Distributeur de liquide multicapillaire (cas de référence)

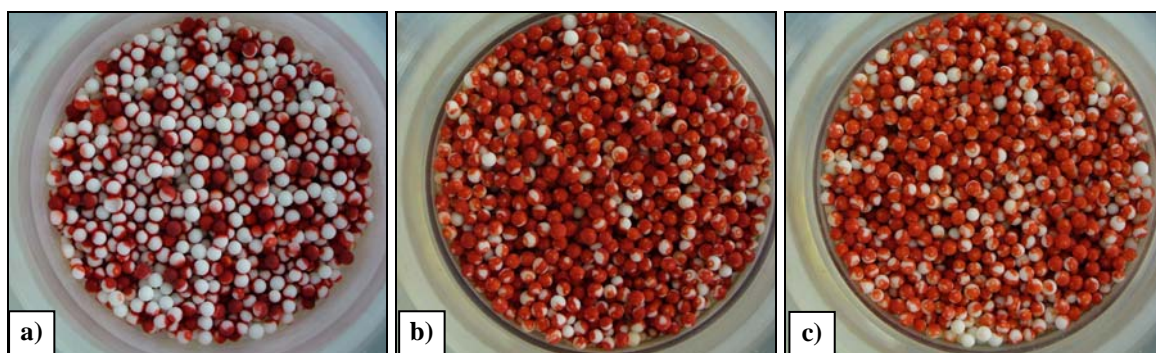
La Figure 9 présente la photo de la section de lit placée directement sous le distributeur et du distributeur lui-même. Elle a été prise pour un essai mené à  $V_{LS}=6\text{mm/s}$  avec des billes de 2,5mm de diamètre. Cette image montre que les zones mouillées suivent exactement le maillage des capillaires du distributeur (49 capillaires répartis en maille carré). La distribution à la surface du lit est donc l'image fidèle du distributeur avec des structures mouillées de 5mm de diamètre pour chaque capillaire. Le pas optimal pour obtenir une distribution parfaitement homogène à l'entrée du lit est donc de 5mm.



**Figure 9 :** Photographie du lit juste sous l'alimentation ( $Z=0\text{cm}$ ) et du distributeur

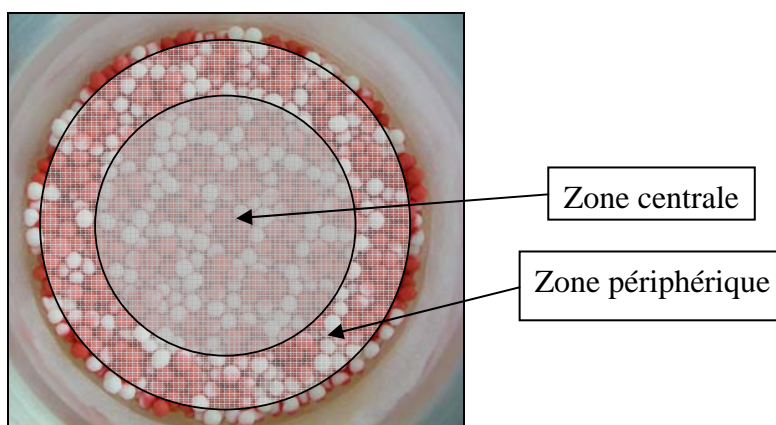
Cette structuration due au distributeur (Figure 10a) se maintient-elle au cours de la traversée du lit ? Les photos prises à 7cm (Figure 10b) et 14cm (Figure 10c) sous la surface supérieure montrent bien que le maillage présent au sommet du lit a disparu. Pour vérifier s'il subsiste une structuration de l'écoulement non visible à l'œil, une étude statistique basée sur la répartition spatiale du taux de mouillage par particule a été effectuée. La démarche et les résultats obtenus sont décrits annexe 6.1. Pour les deux niveaux inférieurs ( $Z=7$  et  $14\text{cm}$ ), le

test du  $\kappa^2$  indique une indépendance du taux de mouillage à la position des particules. La redistribution du liquide par le lit a été suffisamment efficace pour homogénéiser le mouillage jusqu'à l'échelle du grain.



**Figure 10 :** Etude de la structure de l'écoulement à différentes positions axiales dans la colonne

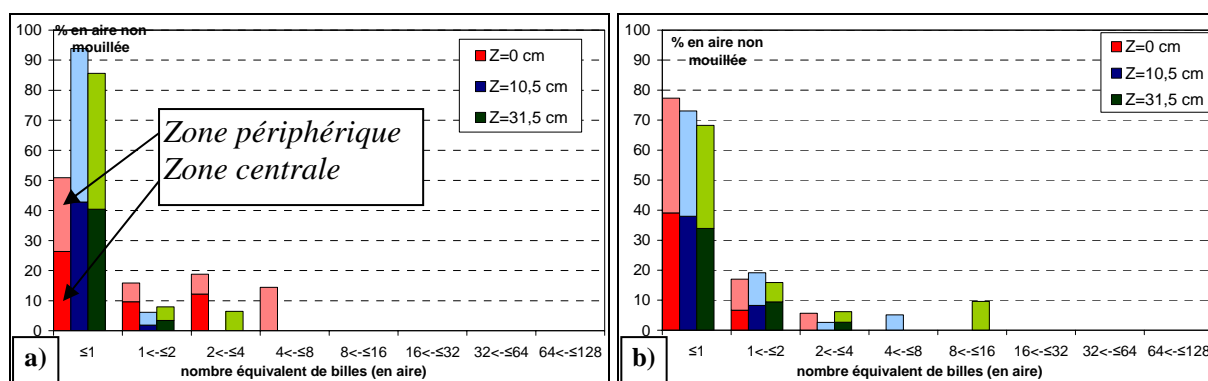
Un autre type d'analyse des « *vues sections* » a été envisagé pour évaluer la taille et la position des structures non mouillées (blanches). Comme pour l'analyse du lit non prémouillé, l'aire et le centre de gravité de chaque structure sont déterminés, et l'aire est comparée à la surface d'une particule. Mais l'image est ici découpée en deux zones de surface équivalente, la zone centrale et la couronne périphérique (Figure 11), pour évaluer la position des zones non mouillées.



**Figure 11 :** Position de la zone centrale et de la zone périphérique sur les « *vues sections* »

Nous nous sommes donc intéressés ici au cas de référence : celui d'un lit prémouillé de billes SASOL avec distributeur multicapillaire, sans écoulement de gaz.

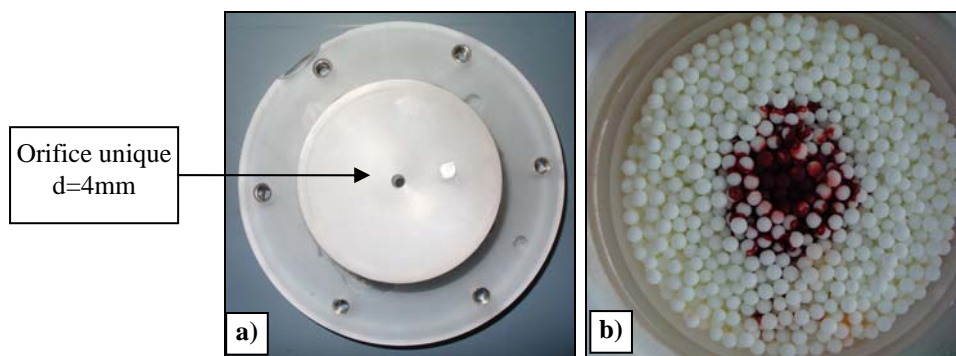
La Figure 12 présente l'évolution axiale de la taille et de la position des structures non mouillées pour ce cas test. Deux vitesses superficielles de liquide sont étudiées, 6 et 2mm/s, conduisant à des taux de mouillage moyens de respectivement  $\sim 0,8$  et  $\sim 0,55$ .



Pour ces deux vitesses, la classe largement majoritaire est celle correspondant aux structures d'aire inférieure ou équivalente à 1 bille. Ces zones sèches sont réparties de manière très homogène entre le centre et la périphérie de la colonne. **Pour un lit correctement pré-mouillé et une distribution uniforme du liquide, on peut donc considérer que les zones sèches ont dans leur grande majorité une taille inférieure à celle de la particule : il n'y a pratiquement pas d'amas de particules sèches.** De plus, quasiment aucune évolution axiale n'a été observée. Néanmoins, les structures les plus grosses, regroupant une dizaine de particules équivalentes, ont tendance à naître à proximité de la paroi plutôt que dans la zone centrale du lit. Les constats sont identiques quelle que soit la taille des particules (figures non présentées ici).

#### ☞ Distributeur de liquide monocapillaire

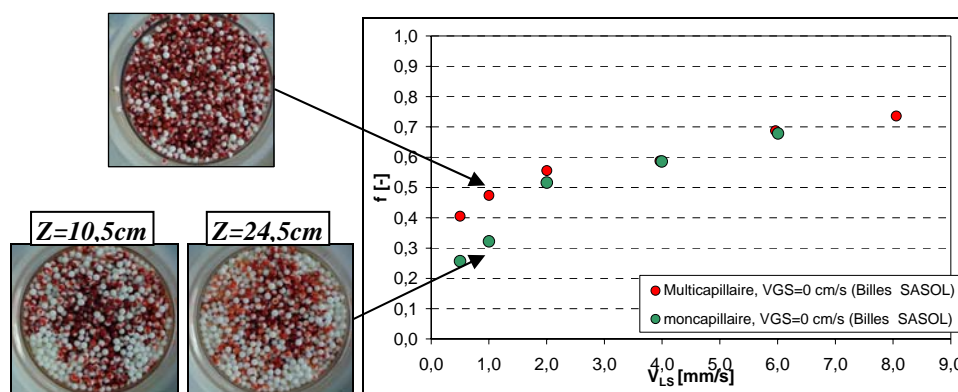
Un distributeur monocapillaire (Figure 13a), muni d'un orifice unique de 4 mm de diamètre, a également été réalisé pour étudier l'influence du mode de distribution sur le taux de mouillage. La Figure 13b, correspondant à la « vue section » à  $Z=0\text{cm}$ , témoigne du caractère très local de la distribution offerte par ce distributeur, la zone irriguée représentant ~25% de la section.



**Figure 13 : a) Distributeur monocapillaire et b) photo de la distribution à  $Z=0\text{cm}$**

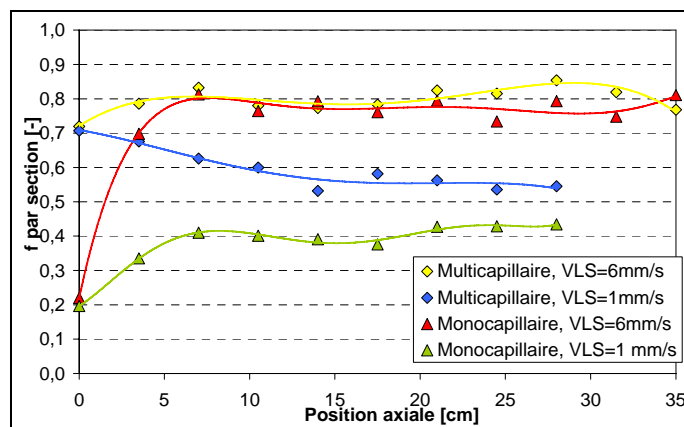
La Figure 14 présente l'évolution du taux de mouillage moyen sur la colonne avec la vitesse superficielle de liquide, pour les billes SASOL pré-mouillées et les deux distributeurs ( $V_{GS}=0\text{cm/s}$ ) : monocapillaire et multicapillaire (référence).

Deux zones distinctes apparaissent : pour  $V_{LS}>2\text{mm/s}$ , même si les taux de mouillage sont légèrement inférieurs pour le distributeur monocapillaire, l'écart entre les deux modes de distribution est négligeable (car  $<5\%$ ). Dans ce cas précis, le lit compense la distribution très locale qu'offre le distributeur monocapillaire et permet au liquide de se répartir de manière homogène sur l'ensemble du réacteur. Par contre, l'écart entre les deux modes d'injection augmente à  $V_{LS}=2\text{mm/s}$ , pour devenir très important à 1 et 0,5 mm/s, le liquide se concentrant dans la partie centrale du réacteur. L'écart sur  $f$  moyen dans la colonne atteint alors jusqu'à 40% et des zones sèches très larges apparaissent.



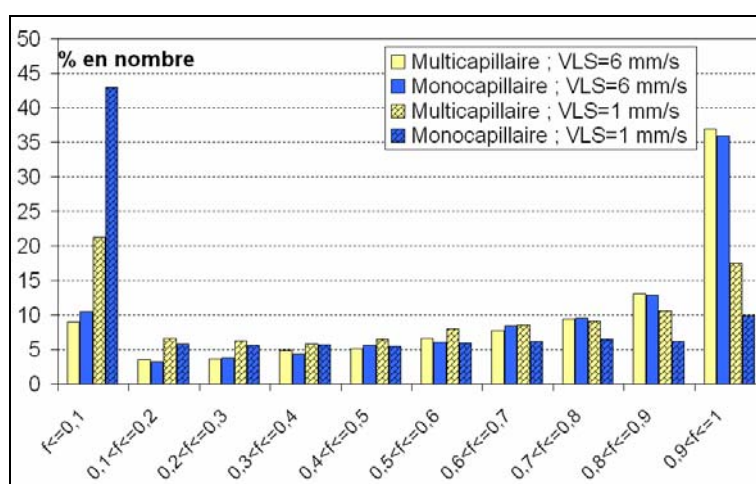
**Figure 14 :** Evolution du taux de mouillage moyen (« vues éclatées ») avec la vitesse de liquide pour les deux types d'injection (billes SASOL pré-mouillées)

La Figure 15 compare l'évolution axiale du taux de mouillage pour les « vues sections ». Elle montre clairement que le taux de mouillage se stabilise logiquement après une distance plus longue avec le distributeur monocapillaire, mais malgré tout plus courte que pour le cas du lit non pré-mouillé : 5 à 7cm de hauteur de lit suffisent.



**Figure 15 :** Evolution axiale de  $f$  pour les vues sections » (billes SASOL pré-mouillées)

La Figure 16 présente la distribution moyenne sur la colonne du taux de mouillage à iso vitesse de liquide. La distribution est plus homogène pour le distributeur multicapillaire, l'écart étant surtout significatif pour  $V_{LS}=1\text{mm/s}$ . A fort débit de liquide ( $V_{LS}=6\text{mm/s}$ ), la rétention liquide est élevée. Le lit distribue donc de manière relativement homogène le liquide. La différence de distribution du taux de mouillage par particule entre les deux distributeurs est donc négligeable à forte  $V_{LS}$ . Par contre, à  $V_{LS}$  faible ( $V_{LS}=1\text{mm/s}$ ),  $\varepsilon_L$  est faible ( $<5\%$ ) et le liquide suit préférentiellement un trajet central dans le réacteur lorsqu'il est alimenté par le distributeur monocapillaire. Pour ce distributeur, 50% des particules sont complètement sèches et se situent dans la partie périphérique du réacteur alors que seulement 25% des billes sont totalement sèches pour le distributeur multicapillaire.



**Figure 16 :** Distribution du taux de mouillage dans la colonne suivant le mode de distribution à iso  $V_{LS}$

**Assurer une bonne distribution en tête du réacteur garantit donc une meilleure répartition du liquide sur la section du réacteur et limite les hétérogénéités radiales du taux de mouillage, surtout à faible vitesse superficielle de liquide.**

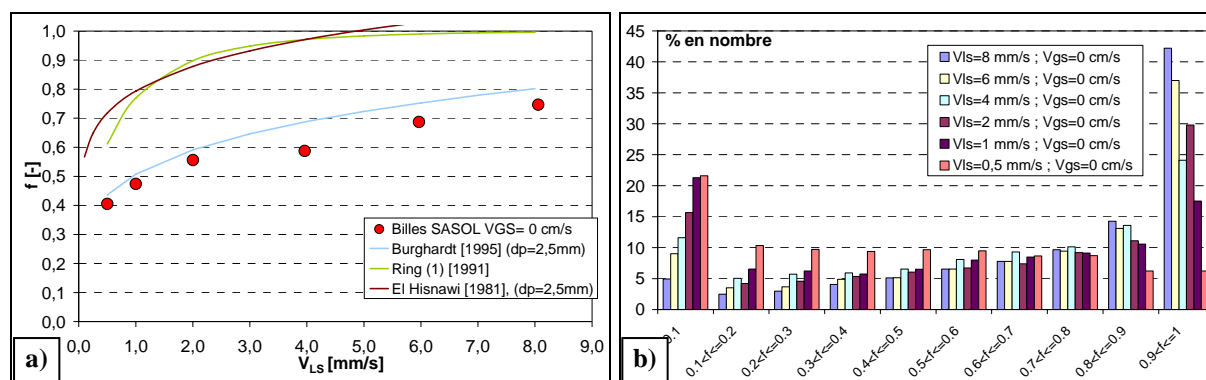


## 1.2. Effet des paramètres opératoires sur $f$

Les résultats qui suivent correspondent au lit prémouillé avec distributeur de liquide multicapillaire.

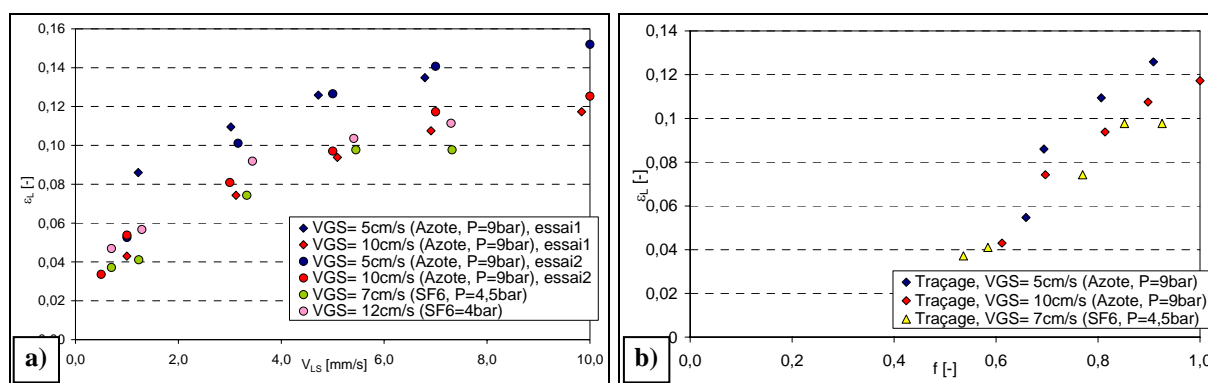
### a) Débit de liquide

La Figure 17a présente l'évolution du taux de mouillage moyen en fonction de la vitesse superficielle de liquide pour les billes SASOL.



**Figure 17 :** a) Evolution du taux de mouillage moyen avec  $V_{LS}$  et b) distribution du taux de mouillage à différentes  $V_{LS}$  (billes SASOL)

Comme cela a été déjà observé, le taux de mouillage diminue quand le débit de liquide diminue. Lorsque le débit est suffisamment élevé, le taux de mouillage est important et le liquide circule sous forme de films liquides qui s'étalent sur quasiment toute la surface des particules. Par contre, lorsque le débit est faible ( $V_{LS}=0,5$  mm/s), le liquide circule sous forme de ruisselets, indépendants les uns des autres, et le taux de mouillage est faible ( $\sim 0,4$ ). Pour les billes SASOL, le mouillage total est loin d'être atteint à  $V_{LS}=8$  mm/s, comme indiqué dans la plupart des travaux rencontrés dans la littérature, mais est plutôt de l'ordre de 0,8. On peut également remarquer que taux de mouillage et rétention de liquide (Figure 18a) suivent des allures assez similaires avec  $V_{LS}$ , avec une diminution légèrement plus rapide pour la rétention liquide à  $V_{LS}<2$  mm/s. Le taux de mouillage va dépendre de la quantité de liquide présente dans le réacteur, et donc de  $\varepsilon_L$ . La Figure 18b montre que le taux de mouillage évolue quasiment linéairement avec la rétention liquide, mis à part pour les rétentions très faibles où l'incertitude sur la mesure de cette dernière est plus forte du fait du poids plus important de la rétention statique.



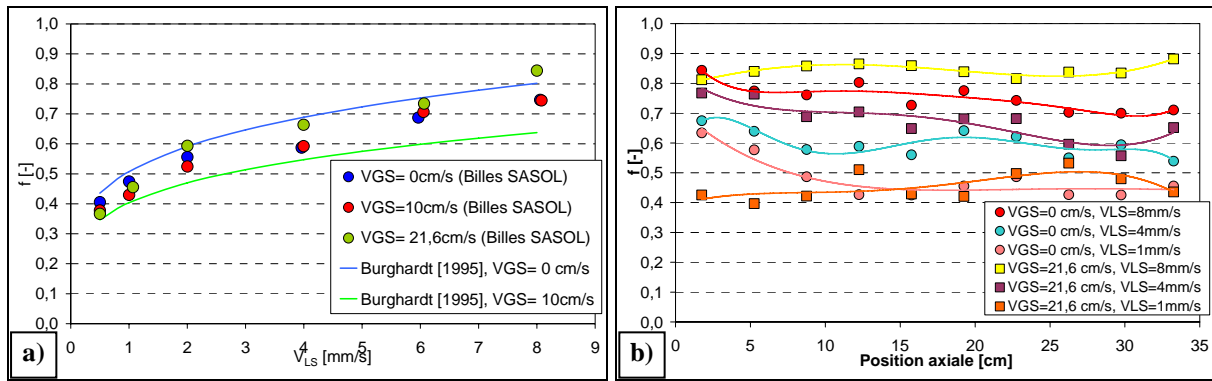
**Figure 18 :** Evolution de la rétention liquide avec a)  $V_{LS}$  et b) le taux de mouillage ( $P$ = pression relative)

Les résultats présentés Figure 17a mettent en lumière que le taux de mouillage augmente modérément avec la vitesse de liquide, en accord avec les tendances de la littérature. Notons par ailleurs que nos valeurs sont bien prédites par la corrélation de Burghardt et coll. [1995].

La Figure 17b décrit la distribution en nombre du taux de mouillage à différentes  $V_{LS}$ . Les deux classes les plus peuplées sont toujours les classes extrêmes. A  $V_{LS}=8$  mm/s, pour un taux de mouillage global de 0,75, environ 45 % des billes sont mouillées quasiment totalement, les autres classes regroupant 5 à 10% de particules. Quand la vitesse de liquide diminue, le nombre de billes dans les classes intermédiaires reste constant et c'est la balance entre les deux classes extrêmes qui s'inverse. A  $V_{LS}=0,5$  mm/s, même si l'on retrouve près de 20% des billes quasiment non mouillées, la répartition entre les différentes classes est néanmoins plus homogène, chacune d'entre elles regroupant 5 à 10% des particules. Par contre, pour cette vitesse, seulement 5% des particules sont totalement mouillées.

#### b) Débit de gaz

L'étude bibliographique a montré que les résultats présentés dans la littérature sont contrastés quant à l'effet d'un écoulement de gaz sur le taux de mouillage et que très peu d'auteurs en tenaient compte dans leur représentation. Plusieurs effets sont susceptibles d'entrer en ligne de compte, pouvant s'ajouter ou se compenser : comme on le voit Figure 18a, à  $V_{LS}$  donnée, l'augmentation de  $V_{GS}$  entraîne une diminution de la rétention liquide. On pourrait donc penser que le taux de mouillage diminue quand  $V_{GS}$  augmente. Mais une augmentation de  $V_{GS}$  peut également induire un étalement du film liquide. Il est donc difficile a priori de prédire l'effet du débit gaz sur le taux de mouillage.

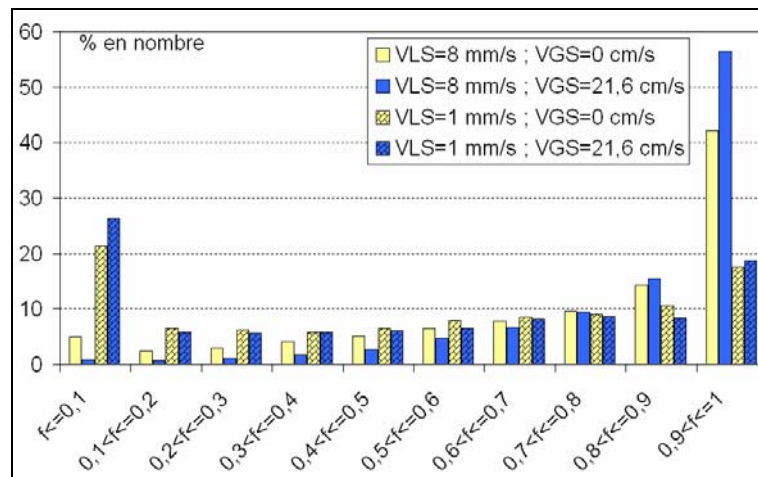


**Figure 19 :** a) Evolution du taux de mouillage moyen avec  $V_{LS}$  et b) évolution axiale de  $f$ , pour différentes  $V_{GS}$  (billes SASOL)

La Figure 19a présente l'évolution du taux de mouillage avec la vitesse de liquide à  $V_{GS}=0$  ; 10 et 21,6 cm/s. Entre  $V_{GS}=0$  et 10 cm/s, aucun effet notable de la présence de gaz ne peut être relevé. Par contre, à  $V_{GS}=21,6$  cm/s, le taux de mouillage moyen est légèrement supérieur pour  $V_{LS} \geq 2$  mm/s. On peut supposer que le gaz écrase légèrement le film liquide le forçant à s'étaler, ce qui compense l'effet de la diminution de rétention. Cependant, les variations de  $f$  avec la vitesse superficielle de gaz sont très faibles (quasiment dans l'incertitude de mesure), contrairement à ce que prévoit la corrélation de Burghardt.

La Figure 19b, présentant l'évolution axiale du taux de mouillage avec et sans gaz, met en évidence que  $f$  se stabilise sur une distance plus courte, notamment à faible vitesse de liquide. A faible vitesse de liquide, la présence de gaz ne conduit donc pas à une modification importante du taux de mouillage mais favorise une réduction de la longueur d'établissement de l'écoulement. La rétention liquide étant faible (Figure 18a), le film liquide est déjà très fin, et la présence de gaz n'a aucun effet sur son épaisseur.

La présence de gaz ne modifie pas non plus fondamentalement la forme de la distribution du taux de mouillage dans la colonne (Figure 20).



**Figure 20 :** Distribution en nombre du taux de mouillage à  $V_{GS}=0$  et 21,6 cm/s



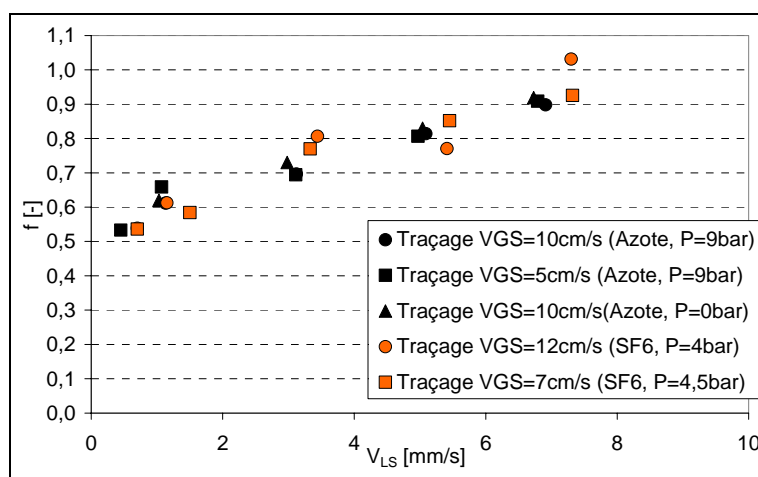
c) Effet de la pression et de la masse volumique du gaz

La Figure 21 présente l'évolution avec la vitesse superficielle du liquide du taux de mouillage, mesuré par traçage sur la maquette IFP pour quatre masses volumiques de gaz différentes (ce paramètre n'étant pas modifiable sur la maquette de colorimétrie). Deux gaz, l'azote et le SF<sub>6</sub>, ont été étudiés. L'utilisation du SF<sub>6</sub> permet de simuler l'effet de fortes pressions du fait de sa masse volumique élevée (plus de 6 kg/m<sup>3</sup> à pression atmosphérique). Ces différents essais permettent donc de balayer une large gamme de masse volumique et d'énergie cinétique du gaz, et d'en quantifier l'influence. Le terme en  $\rho_G V_{GS}^2$  varie entre 0,01 et 0,46 (Tableau 1).

	<i>SF6</i> <i>4bar relatif</i> $V_{GS}=12\text{cm/s}$	<i>SF6</i> <i>4,5bar relatif</i> $V_{GS}=7\text{cm/s}$	<i>Azote</i> <i>9bar relatif</i> $V_{GS}=5\text{cm/s}$	<i>Azote</i> <i>9bar relatif</i> $V_{GS}=10\text{cm/s}$	<i>Azote</i> <i>0bar relatif</i> $V_{GS}=10\text{cm/s}$
$\rho_G V_{GS}^2 [\text{kg.m}^{-1}\text{s}^{-2}]$	0,456	0,172	0,028	0,110	0,01

**Tableau 1 :** Variation de  $\rho_G V_{GS}^2$  pour les différents gaz et pressions étudiés

Ici encore, aucun effet significatif de la pression (masse volumique) et de l'énergie cinétique du gaz n'est remarqué, contrairement aux résultats publiés par d'Al Dahhan et Dudukovic [1995b]. En effet, comme nous l'avons vu chapitre 1, ces derniers prédisent une augmentation nette du taux de mouillage quand la pression et/ou  $V_{GS}$  augmentent. De plus, l'influence négligeable de  $V_{GS}$  a été confirmée ici par deux techniques de mesure différentes



**Figure 21 :** Effet de la pression opératoire et de la masse volumique du gaz sur le taux de mouillage (P=pression relative)

d) Taille et forme des particules☞ Diamètre des particules

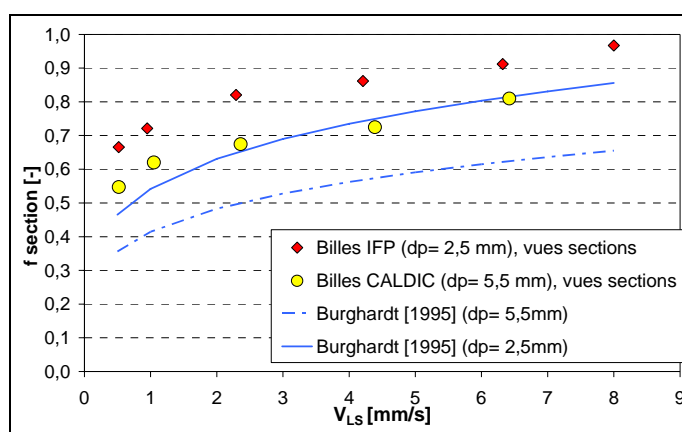
La Figure 22 présente l'évolution du taux de mouillage avec la vitesse de liquide pour deux tailles de particules : 2,5mm (billes IFP) et 5,5mm (billes CALDIC). Les billes CALDIC et IFP ont en effet une affinité très proche pour l'heptane (voir pentes d'ascension capillaire et mesures en bulle captive, chapitre III). La comparaison n'a pu être effectuée que sur les « vues sections » par manque de données.

La Figure 22 montre que le taux de mouillage diminue d'environ 12% avec le lit de grosses billes. Cette évolution peut en fait s'expliquer par 2 effets séparés : l'effet de taille et l'effet de porosité du lit (0,407 pour les grosses billes contre 0,372 pour les petites billes, écart significatif).

A iso porosité de lit, lorsque la taille des particules augmente, la taille des canaux formés par l'empilement de particules augmente et il y a moins de coordinations par unité de volume et donc moins de ménisques de liquide pour guider les ruisselets. Tout ceci favorise une diminution du taux de mouillage.

A iso taille de particule, l'augmentation de la porosité conduit pour les mêmes raisons à une diminution du taux de mouillage.

Si la corrélation de Burghardt et coll. [1995] prédit le même effet du diamètre des particules, il est cependant impossible de discriminer ici les effets de  $d_p$  et de  $\varepsilon_B$ .



**Figure 22 :** Effet de la taille des particules sur le taux de mouillage moyen (« vues sections »)

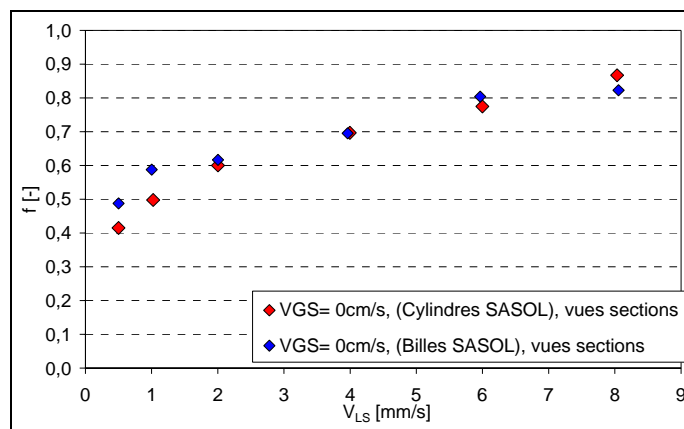
☞ Forme des particules

Les réacteurs industriels utilisent rarement des particules sphériques, notamment pour des problèmes de coûts de fabrication, mais plutôt des cylindres ou des trilobes obtenus par extrusion. La forme des particules peut jouer un rôle sur le taux de mouillage. La littérature

s'accorde d'ailleurs à dire que la distribution du liquide est moins bonne pour des particules cylindriques qui peuvent orienter préférentiellement l'écoulement. Les taux de mouillage mesurés sur des lits formés de billes ( $d_p=2,5\text{mm}$ ) et de cylindres SASOL ( $d_{pe}=2,9\text{mm}$ ) sont comparés Figure 23. Il a été vérifié que les mouillabilités de ces deux alumines SASOL sont très proches.

Ce sont les taux de mouillage obtenus à partir des « vues sections » qui permettent de mieux évaluer l'effet de forme des particules. Les « vues sections » voient les particules sous tous les angles alors que les particules sont toutes allongées dans les « vues éclatées ».

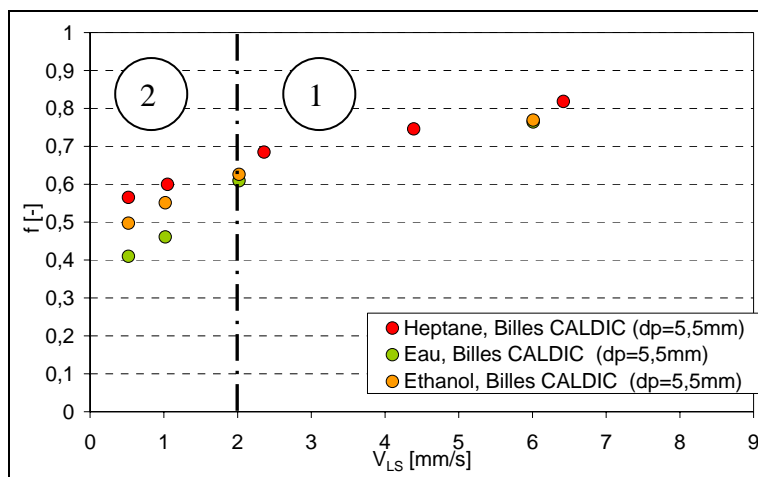
Pour peu que le chargement soit dense et évite au maximum une orientation verticale des cylindres qui pourraient créer des passages préférentiels, **le changement de forme n'a que très peu d'influence sur le taux de mouillage** (Figure 23).



**Figure 23 :** Comparaison des  $f$  moyens calculés à partir des « vues sections » pour les billes et cylindres SASOL

### 1.3. Mise en évidence des effets de l'affinité liquide-solide sur $f$

Les résultats obtenus sur la maquette locale ont prouvé que la nature des phases tenait un rôle prépondérant dans la valeur du taux de mouillage. La Figure 24 présente l'évolution du taux de mouillage avec la vitesse superficielle du liquide pour l'eau, l'éthanol et l'heptane, liquides ayant une affinité pour l'alumine CALDIC très différente (respectivement  $\theta = 65^\circ$ ,  $39^\circ$ , mesurés par la technique de Washburn, et  $\sim 0^\circ$  par hypothèse, l'heptane ayant été choisi comme le liquide mouillant de référence).

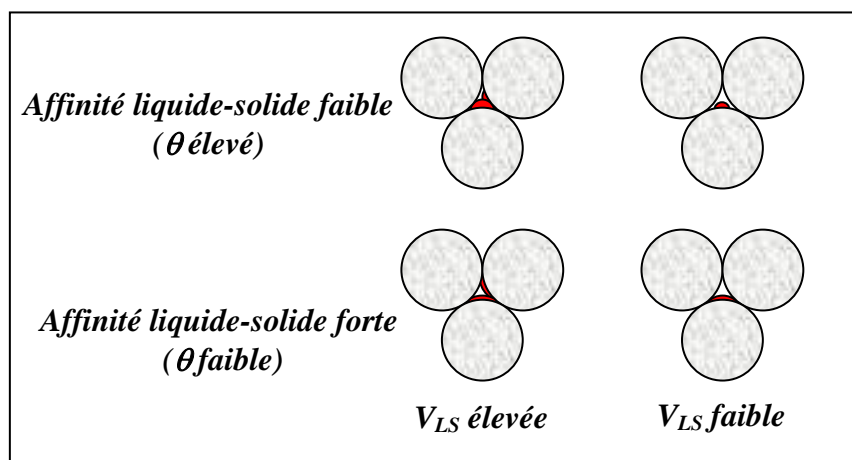


**Figure 24 :** Effet de l'affinité liquide-solide sur le taux de mouillage moyen (« vues éclatées »)

Plus l'angle de contact est faible, plus l'affinité du liquide pour le solide est forte, et plus le film de liquide sera fin et étalé.

Cependant, pour  $V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ , la Figure 24 montre que le taux de mouillage mesuré avec l'heptane est supérieur de seulement 5% à celui mesuré avec l'eau. A vitesses de liquide élevées, la rétention liquide est importante, ce qui efface l'affinité liquide-solide moins élevée de l'eau (Figure 25). Les taux de mouillage pour les deux systèmes sont donc très proches.

Par contre, aux faibles vitesses de liquide, l'écart entre les taux de mouillage obtenus pour les deux fluides est plus significatif jusqu'à atteindre 30% à  $V_{LS} = 0,5 \text{ mm/s}$ . A cette vitesse, la quantité de liquide n'est pas suffisante pour couvrir la majeure partie des particules et c'est l'affinité liquide-solide qui conditionne la géométrie du film liquide, notamment la surface de contact liquide-solide et son épaisseur. Pour un liquide mouillant, le film est moins épais et plus étalé, le taux de mouillage est donc plus élevé (Figure 25). Par ailleurs, moins le liquide est mouillant et plus l'impact de  $V_{LS}$  est important.



**Figure 25 :** Effet de l'angle de contact sur la forme du ruisseaulet liquide

Pour conclure, deux régions sont donc à distinguer : dans la zone 1 ( $V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ ) le taux de mouillage est principalement conditionné par l'hydrodynamique, alors que dans la zone 2 c'est l'affinité liquide-solide qui conditionne  $f$ .

Ces résultats permettent également de nuancer les résultats obtenus sur la maquette locale. Pour  $V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ , la multitude de points de contact particule-particule et la coordination importante existant dans le lit gomme une partie de l'effet de l'affinité liquide-solide. L'impact de l'angle de contact reste malgré tout très net pour  $V_{LS} < 2 \text{ mm/s}$ .

#### 1.4. Récapitulatif

Le Tableau 2 regroupe l'ensemble des effets observés au cours de cette étude. Le taux de mouillage augmente avec la vitesse superficielle du liquide mais est relativement peu sensible à celle du gaz et à la pression, en tout cas pour  $V_{GS} \leq 10 \text{ cm/s}$ . Le prémouillage et la qualité de la distribution du liquide sont primordiaux pour assurer un mouillage optimal et homogène, aussi bien axialement que radialement. Le taux de mouillage semble diminuer légèrement quand la taille des particules augmente, mais la forme de ces dernières n'a a priori que peu d'effets sur  $f$ , tant que le chargement est dense et homogène (notamment pour les cylindres). L'affinité liquide-solide joue un rôle important sur la répartition du liquide à faible  $V_{LS}$  : plus l'affinité est forte ( $\theta$  faible), plus le liquide va s'étaler et donner un taux de mouillage fort.

<i>Paramètres</i>	<i>Effet sur <math>f</math></i>	
<i>Distribution meilleure</i>	↗↗	
$V_{LS}$ ↗	↗↗↗	
$V_{GS}$ ↗	↗	
$P$ ↗	-	
$dp$ ↘	↗	
<i>Forme des particules</i>	-	
<i>Prémouillage</i>	↗↗↗	
<i>Affinité</i> ↗	$V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ -	$V_{LS} < 2 \text{ mm/s}$ ↗↗

**Tableau 2 : Sensibilité de  $f$  aux différents paramètres de l'étude**

## 2. Modélisation du taux de mouillage

Dans le chapitre IV, les grandeurs susceptibles d'intervenir dans la modélisation de  $f$  ont été identifiées. Rappelons les différents nombres adimensionnels qui en résultent :

- deux nombres de Reynolds,  $Re_L = \frac{\rho_L V_{LS} d_p}{\mu_L}$  et  $Re_G = \frac{\rho_G V_{GS} d_p}{\mu_G}$ ,

- un nombre de Galilée, tenant compte ici de la porosité de lit,  $Ga = \frac{\varepsilon_B^3 \rho_L^2 d_p^3 g}{(1 - \varepsilon_B)^3 \mu_L^2}$ ,

- deux nombres capillaires correspondant aux deux tensions interfaciales identifiées comme prépondérantes ( $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_L$ ),  $Ca'_\beta = \frac{Ca_\beta}{Re_L} = \frac{\mu_L^2}{\gamma_\beta d_p \rho_L}$ . L'indice  $\beta$  dépend de l'interaction considérée (Liquide-Solide ou Liquide-Vapeur).

Une loi de la forme  $f = A Re_L^B (1 + Re_G)^C Ga^D . Ca_{LS}'^E Ca_L'^F$  est établie (les coefficients sont regroupés dans le Tableau 3). La loi est établie en  $(1 + Re_G)$  pour être applicable même sans écoulement gazeux. Le poids très différent des Reynolds gaz et liquide proscrit une loi du type  $(Re_L + Re_G)^\alpha$ . Le modèle a été identifié à partir des données obtenues par colorimétrie en « vues éclatées » et par traçage. La Figure 26 montre une bonne concordance entre le modèle et les valeurs du taux de mouillage mesurées avec un écart maximum de 13%.

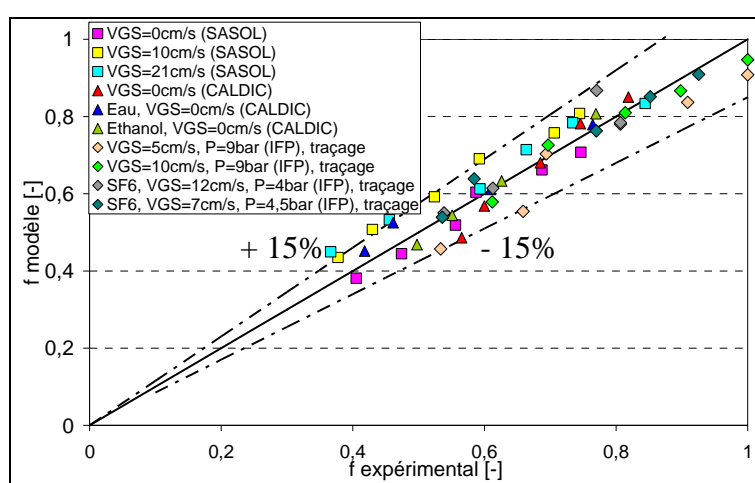
L'effet de l'hydrodynamique est bien en accord avec ce que l'on retrouve dans la littérature, selon une loi en  $Re_L^{0,223}$ , et relativement proche de ce que nous avons observé pour la maquette locale. On remarque, comme attendu, que  $Re_G$  a un poids limité. Le nombre de Galilée, tel qu'il est écrit, permet de tenir compte de la mise en forme du lit. Il a un poids relativement important et doit donc être considéré.

Les deux nombres capillaires proposés ont ici un rôle secondaire. Par rapport à ce qui a été obtenu sur la maquette locale, où nous ne travaillions pas forcément aux mêmes vitesses de liquide mais à des valeurs de  $f$  comparables, l'impact de l'affinité liquide-solide diminue au profit de l'hydrodynamique du fait du confinement important qui existe dans le lit.

	<i>Plage de variations des nombres adimensionnels associés</i>	<i>Lits fixes (colorimétrie et traçage)</i>	<i>Maquette locale*</i>
<b>A</b>	-	0,958	0,0559
<b>B</b>	2-34	0,223	0,280
<b>C</b>	0-340	0,046	-
<b>D</b>	$9,1.10^4$ - $1,5.10^6$	0,083	1,585
<b>E</b>	$1,6.10^{-5}$ - $5,9.10^{-6}$	0,052	0,634
<b>F</b>	$1,4.10^{-5}$ - $2,0.10^{-6}$	0,117	1,121

**Tableau 3 : Domaine de validité de la corrélation et valeurs des coefficients du modèle de f pour la maquette locale et les lits fixes**

**\*Définition du nombre de Galilée différente entre les deux corrélations**



**Figure 26 : Comparaison des f mesurés et calculés par le modèle pour les lits fixes**

**Liquide : Heptane sauf mention**  
**Technique : Colorimétrie sauf mention**

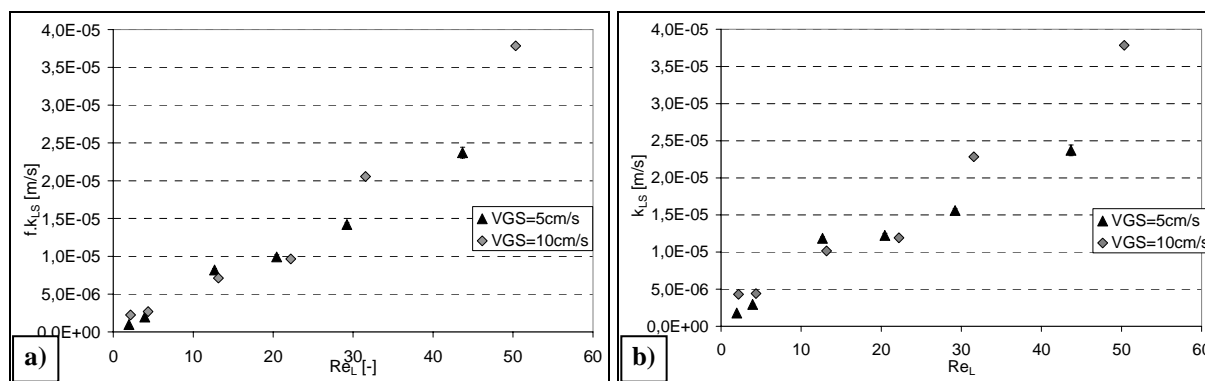
Dans un domaine relativement large de conditions opératoires, le modèle proposé permet de déterminer le taux de mouillage à partir des conditions hydrodynamiques et des propriétés physico-chimiques du système gaz-liquide-solide. L'influence des propriétés physiques est correctement prise en compte : une augmentation de la masse volumique et/ou de la viscosité du liquide conduit bien à une augmentation du taux de mouillage (comme cela est observé classiquement). L'effet du diamètre des particules n'est toutefois pas correctement représenté par la corrélation : le taux de mouillage prédit augmente lorsque le diamètre augmente. Cependant l'étude paramétrique n'a pas permis de découpler les effets de taille des particules et de porosité du lit. Cette étude doit être complétée pour affiner l'étude de l'impact de la taille des particules et améliorer la prise en compte de ce paramètre.

La loi proposée permet cependant de prédire les effets sur le taux de mouillage des grandeurs les plus importantes, comme  $Re_L$ ,  $Re_G$  et les nombres capillaires.

### 3. Mesure de $k_{LS}$ et modélisation

#### 3.1. Mesure de $k_{LS}$ en lit ruisselant

Pour les mesures de  $k_{LS}$ , l'objectif était de se rapprocher au maximum des conditions opératoires fixées lors des mesures de taux de mouillage par traçage ou colorimétrie. Les essais ont donc été réalisés sur la même colonne que les essais de traçage, avec des billes IFP comme solide inerte, des billes de  $\beta$ -naphtol comme solide actif, et les mêmes vitesses superficielles et pressions d'azote ( $V_{GS}=5$  et  $10\text{cm/s}$  à 9 bar relatif). La configuration de lit est présentée au chapitre V-Partie D. Les essais ont été menés avec des particules de  $\beta$ -naphtol de 3 mm de diamètre et sur une hauteur de lit actif de 3 cm. La mesure donne accès au produit  $f.k_{LS}$  puisque seules les parties irriguées des billes actives se dissolvent.

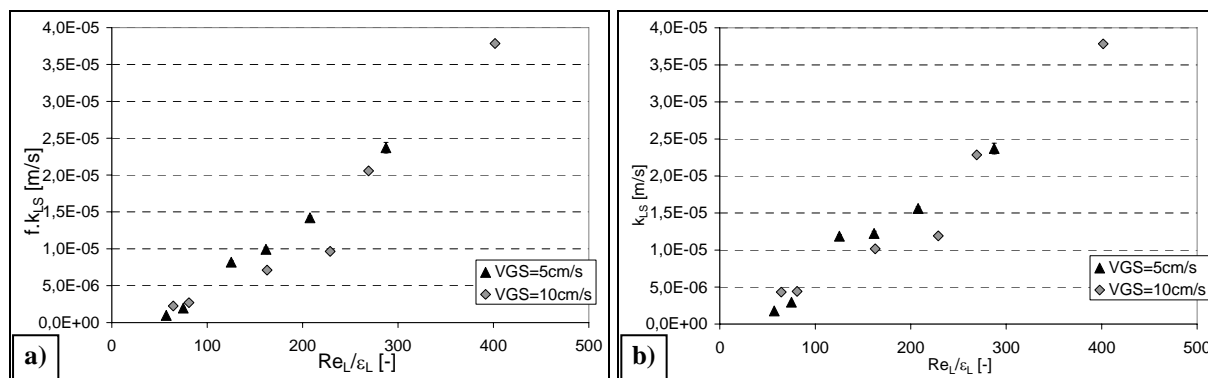


**Figure 27 :** Evolution de  $f.k_{LS}$  a) et  $k_{LS}$  b) avec  $Re_L$  pour  $V_{GS}=5$  et  $10\text{cm/s}$ ,  $P=9\text{bar}$  relatif

La Figure 27 présente l'évolution de  $f.k_{LS}$  et  $k_{LS}$  avec la vitesse superficielle de liquide pour deux vitesses superficielles de gaz, 5 et 10 cm/s. Le taux de mouillage considéré pour calculer  $k_{LS}$  est celui déterminé par traçage à même  $V_{GS}$  (cette hypothèse paraît valide car le naphtol et alumine présentent des angles de contact avec l'heptane très proches d'après les valeurs obtenues en bulle captive). Le coefficient de transfert de matière liquide-solide augmente fortement avec  $Re_L$  : lorsque la vitesse de la phase liquide augmente, la convection dans le film liquide favorise le mélange des espèces et la résistance au transfert diminue. Mais l'effet relevé ici est extrêmement important et inattendu par rapport aux corrélations de la littérature puisqu'en multipliant  $Re_L$  par 10,  $f.k_{LS}$  est multiplié par 8. Comme nous l'avons vu chapitre I, aucune relation de la littérature ne traduit un effet aussi important du  $Re_L$ , les corrélations usuelles proposent plutôt des exposants relatifs au Reynolds liquide compris entre 0,5 et 1.



De plus, pour la vitesse superficielle de liquide étudiée la plus faible ( $V_{LS}=0,5\text{mm/s}$ ), on se rapproche fortement de la valeur de  $k_{LS}$  limite correspondant à une absence de convection en milieu infini ( $\frac{k_{LS}d_p}{D_m} = 2 \rightarrow k_{LS} = 1,74.10^{-6} \text{ m/s}$ ).



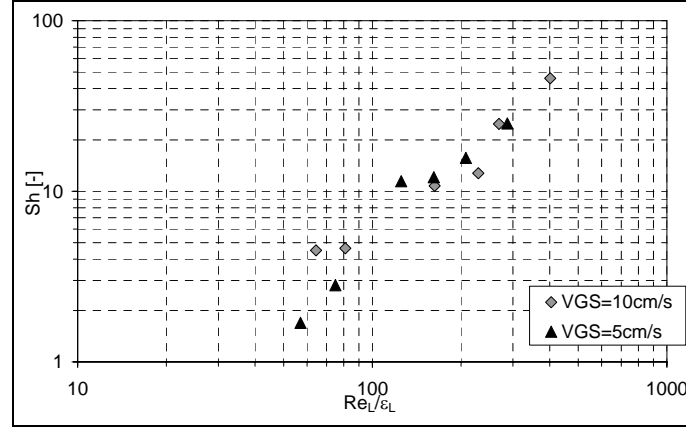
**Figure 28 :** Evolution de  $f.k_{LS}$  a) et  $k_{LS}$  b) avec  $Re_{Li} = \frac{Re_L}{\epsilon_L}$  pour  $V_{GS}=5$  et  $10 \text{ cm/s}$ ,  $P=9\text{bar}$  relatif

L'augmentation de la vitesse superficielle de gaz conduit également à une amélioration du transfert, mais dans des proportions différentes suivant la vitesse superficielle de liquide. Ce résultat suggère que raisonner en terme de vitesse superficielle de liquide au niveau de  $Re_L$  n'est pas le plus judicieux. En effet, la rétention liquide est très affectée par la vitesse superficielle de gaz. A même  $V_{LS}$ , la vitesse interstitielle  $v_L^*$  varie donc fortement avec  $V_{GS}$ . Par contre, le taux de mouillage n'est que très peu sensible à  $V_{GS}$ . C'est donc l'épaisseur du film qui augmente quand la vitesse superficielle de gaz diminue.

La Figure 28 présente l'évolution de  $f.k_{LS}$  et  $k_{LS}$  avec *le Reynolds interstitiel* ( $Re_{Li} = \frac{Re_L}{\epsilon_L}$ ) pour les deux vitesses superficielles de gaz étudiées. On remarque que à iso  $v_L^*$ , les courbes de  $k_{LS}$  sont similaires pour les deux essais effectués. Lorsque  $V_{GS}$  augmente, la vitesse locale augmente et le film liquide est plus fin, ce qui favorise le transfert liquide-solide.

### 3.2. Modélisation de $k_{LS}$ en lit ruisselant

L'étude présentée précédemment a montré que  $k_{LS}$  dépendait fortement de la vitesse interstitielle de liquide, l'effet de la vitesse de gaz étant entièrement pris en compte par le biais de ce seul paramètre. On propose donc une loi de la forme :  $Sh = a \left( \frac{Re_L}{\varepsilon_L} \right)^b Sc^{1/3}$  avec  $a=5,64.10^{-4}$  et  $b=1,6$  (Figure 29).



**Figure 29 :** Evolution de  $Sh$  avec  $Re_{Li}$  pour  $V_{GS}=5$  et  $10$  cm/s (coordonnées log-log),  $P=9$ bar relatif

☞ Remarque :

Toutefois, comme nous avons pu le voir tout au long de ce manuscrit, mesurer le taux de mouillage n'est pas chose aisée. Nous proposons donc une autre loi, en  $f.k_{LS}$ , plus simple dans la pratique pour estimer directement l'efficacité de transfert.

$$f.Sh = a' \left( \frac{Re_L}{\varepsilon_L} \right)^{b'} Sc^{1/3} \text{ avec } a'=8,58.10^{-4} \text{ et } b'=1,91.$$

## Conclusions

L'étude paramétrique, principalement menée par la technique de colorimétrie, a permis de quantifier l'impact de nombreux paramètres sur le taux de mouillage  $f$ . Le mode de distribution du liquide est apparu comme un facteur important de la qualité du mouillage. L'effet du prémouillage du lit, gommant une partie des hétérogénéités de surface des particules, a également été quantifié. Par exemple, le taux de mouillage à  $V_{LS}=2$ mm/s chute de plus de 15% si le lit n'est pas prémouillé.

Le taux de mouillage est également fortement sensible à la vitesse superficielle de liquide (variant en  $Re_L^{0,22}$ ), mais très peu à la présence de gaz, même à forte pression et/ou vitesse superficielle. De plus, si le taux de mouillage diminue modérément quand le diamètre des particules et la porosité du lit augmentent, il semble très peu sensible à la forme des particules, pour peu que le chargement soit dense.

Par ailleurs, cette étude précise l'impact que peut avoir la mouillabilité sur le taux de mouillage dans le cas d'un lit fixe. L'effet important observé sur la maquette locale est ici plus réduit et même annulé pour  $V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ . En effet, le confinement important qui existe dans un empilement particulaire limite les effets de la physico-chimie sur le taux de mouillage.

Enfin, nous avons mis en évidence que pour un lit prémouillé et pour peu que le liquide soit correctement distribué, la taille caractéristique des structures sèches est inférieure ou égale à la taille d'une particule, avec très peu de structures de plus de 4 particules.

Une corrélation prédictive du taux de mouillage, tenant compte de l'ensemble des observations précédentes, a été proposée :  $f = A Re_L^B (1 + Re_G)^C Ga^D . Ca_{LS}'^E Ca_L'^F$  et a permis de prédire de façon satisfaisante le taux de mouillage des différents essais. Toutefois, un travail complémentaire doit être mené pour mieux connaître l'effet du diamètre des particules.

L'étude du coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  en condition de mouillage partiel pour deux vitesses superficielles de gaz ( $V_{GS}=5$  et  $10 \text{ cm/s}$  à 9 bar relatif) montre une dépendance très forte de  $k_{LS}$  à la vitesse *interstitielle* du liquide  $v_L^*$ , puisqu'en multipliant  $v_L^*$  par 6 on multiplie  $k_{LS}$  par 8. Ces travaux mettent également en évidence que la vitesse de gaz ne joue sur  $k_{LS}$  qu'à travers la rétention liquide. Une corrélation est

également proposée,  $Sh = a \left( \frac{Re_L}{\varepsilon_L} \right)^b Sc^{1/3}$  avec  $a=5,64.10^{-4}$  et  $b=1,6$ .



## CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été initié par l’Institut Français du Pétrole pour mieux comprendre et quantifier le phénomène de mouillage partiel d’un lit fixe de catalyseur arrosé. Contrairement à la grande majorité des études antérieures, limitées au taux de mouillage, ce problème est abordé à divers niveaux : à l’échelle locale du grain et à l’échelle globale du lit pour mieux comprendre le lien entre mouillabilité, hydrodynamique, structure du lit et mouillage. Pour cela diverses techniques, souvent peu compatibles, ont été utilisées pour caractériser l’affinité solide-liquide à partir d’un angle de contact liquide-solide-gaz. Les contributions principales de ces travaux peuvent se résumer en trois points :

- Une analyse et une validation *des techniques de mesures du taux de mouillage*, complémentaires et adaptées à l’objet de la thèse.
- Une analyse passant du *niveau local de la particule à l’ensemble du lit* pour une estimation globale utile en ingénierie des réacteurs.
- La *quantification de l’effet de la mouillabilité*, notion caractérisant le système triphasique gaz-liquide-solide, sur le taux de mouillage externe du catalyseur.

Afin de caractériser la mouillabilité des différents systèmes, à travers l’angle de contact triphasique  $\theta$ , plusieurs techniques de mesures ont été envisagées et comparées : la technique de la bulle captive, permettant de mesurer *un angle de contact apparent à l’équilibre* et la méthode de Washburn, donnant accès à *un angle à l’avancée, mais indépendant de la porosité et de la rugosité* du solide. La comparaison de ces deux techniques a permis de quantifier l’effet de la porosité interne sur la mouillabilité. Ces données permettent également de dégager des tendances nettes, l’heptane étant par exemple un bon fluide modèle pour représenter le gasoil, mais la détermination de la mouillabilité *intrinsèque*

d'un matériau poreux n'est pas encore mature. Un effort important reste à fournir par les physico-chimistes dans ce domaine.

Différentes méthodologies ont été détaillées et exploitées pour déterminer le taux de mouillage :

- Un *modèle de traçage*, décrivant précisément la diffusion dans les grains partiellement mouillés et reprenant les travaux de Ramachandran et coll. [1986], a été validé. Cette méthode nécessite un modèle numérique complexe pour interpréter les mesures, mais présente l'avantage d'être expérimentalement assez simple de mise en œuvre. Le modèle a été intégré pour valider une relation simple (parmi celles proposées dans la littérature) liant le taux de mouillage, la diffusivité apparente  $(D_{e0})_{app}$  mesurée en lit ruisselant, et la diffusivité effective

mesurée en lit noyé de liquide ( $D_{e0}$ ). La relation  $f = \sqrt{\frac{(D_{e0})_{app}}{D_{e0}}}$  apparaît aussi précise que le modèle complet pour les taux de mouillage supérieurs à 40 % (écart inférieur à 2% pour  $f > 0,4$ ).

- Une *méthode colorimétrique*, répondant aux exigences fixées au début de cette étude (appréhender les évolutions locales - axiales et radiales - du mouillage, accéder *directement* à  $f$  et *découpler* la mesure de transfert de matière liquide-solide de celle du taux de mouillage), a été développée. Un outil expérimental dédié a été conçu et un traitement d'images adapté mis au point. Cette méthode très riche donne accès, en plus des valeurs de taux de mouillage moyennées par section ou sur tout le lit, à des données extrêmement locales, comme la forme et la surface des zones mouillées de chaque particule. Elle est cependant très lourde de mise en œuvre.

Sur le plan des résultats, une étude locale préliminaire, menée sur un lit modèle bidimensionnel de particules sphériques et permettant un accès direct au taux de mouillage dynamique, a mis en évidence l'effet prépondérant joué par l'affinité liquide-solide et la porosité des particules sur le taux de mouillage. La visualisation a montré l'existence de zones quasi stagnantes de liquide aux points de contact particule-particule et le fait que ces ménisques sont des réservoirs pour les ruisselets de liquide qui s'en échappent. Cette étude préliminaire a permis de mieux interpréter les données locales fournies par la méthode de colorimétrie utilisée en lit fixe.

L'étude paramétrique, réalisée par les techniques de traçage et de colorimétrie, a permis de hiérarchiser les paramètres opératoires les plus influents (Tableau 1) : le distributeur multi-capillaire et le prémouillage assurent une bonne répartition du liquide, donc un taux de mouillage le plus élevé possible, et limitent au maximum l'évolution axiale de  $f$ . La vitesse du liquide joue un rôle important alors que l'énergie cinétique du gaz n'a que très peu d'effet dans le domaine étudié. Cette étude a également permis de préciser et nuancer les résultats obtenus sur la maquette locale : le confinement très important qui existe dans un empilement de particules favorise le mouillage et réduit l'effet de l'affinité liquide-solide pour  $V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ . Par contre, pour des vitesses superficielles de liquide faibles, la mouillabilité contrôle le mouillage du lit.

Enfin, nous avons pu montrer que dans un lit correctement prémouillé et pour autant que la phase liquide soit distribuée de manière homogène, il n'y a pas de structuration du taux de mouillage local : la taille caractéristique des hétérogénéités de mouillage est celle de la particule. Ceci est totalement remis en cause en cas de lit non prémouillé, où de grandes zones sèches se maintiennent sur toute la longueur du lit.

<i>Paramètres</i>	<i>Effet sur <math>f</math></i>	
<i>Distribution meilleure</i>	↗↗	
$V_{LS}$ ↗	↗↗↗	
$V_{GS}$ ↗	↗	
$P$ ↗	-	
$dp$ ↘	↗	
<i>Forme des particules</i>	-	
<i>Prémouillage</i>	↗↗↗	
<i>Affinité</i> ↗	$V_{LS} > 2 \text{ mm/s}$ -	$V_{LS} < 2 \text{ mm/s}$ ↗↗

**Tableau 1 : Sensibilité de  $f$  aux différents paramètres de l'étude**

L'étude du transfert de matière liquide-solide est particulièrement délicate en condition de mouillage partiel. La méthode de dissolution montre que les valeurs de  $k_{LS}$  sont assez faibles ( $\sim 1.10^{-5} \text{ m/s}$ ) et fait ressortir que l'impact de la vitesse de liquide interstitielle est prépondérant. Ainsi, l'augmentation du débit gaz (et/ou de sa pression) entraîne une réduction de la rétention du liquide et donc une augmentation de la vitesse liquide interstitielle, favorisant le transfert liquide-solide. Une corrélation pour  $k_{LS}$  en condition de mouillage partiel a été proposée.

Parmi les perspectives que suggère ce travail, il conviendrait en premier lieu de compléter l'étude paramétrique : les effets du diamètre des particules et de la viscosité du liquide n'ont pas été suffisamment étudiés de façon découplée des autres paramètres. Il serait également intéressant d'étudier l'effet d'une forme de grain plus complexe (comme les extrudés trilobes) ou de travailler sur les catalyseurs réels afin d'identifier l'effet éventuel du dépôt catalytique (avec du catalyseur actif neuf et en cours d'utilisation). Pour les applications pilotes, l'effet de l'ajout de fines particules sur le mouillage du lit catalytique est également à quantifier. Cette procédure est en effet classiquement proposée et mise en oeuvre mais n'a pas été validée du point de vue du mouillage.

Les modèles du taux de mouillage et du coefficient de transfert liquide/solide sont à intégrer dans un modèle de réacteur pour prédire les performances en fonction de la cinétique intrinsèque du catalyseur, et des phénomènes externes aux grains pouvant la limiter. Ce modèle permettra d'évaluer pour quel type de réaction d'hydrotraitement et pour quelles conditions opératoires, la conversion du réacteur est limitée par le mouillage et les transferts externes. Ces résultats seront à valider sur la base d'essais en réaction avec un mouillage partiel caractérisé indépendamment (la distribution par particule étant en particulier connue). Les données obtenues pourront confirmer que le phénomène de mouillage partiel est correctement pris en compte, au niveau d'un modèle complet de réaction avec diffusion 2D à l'intérieur du catalyseur, transferts de matière gaz-liquide, liquide-solide et gaz-solide (en mouillage partiel), et transfert thermique entre les phases et à la paroi.

Enfin, pour les cas (conditions opératoires et cinétique de réaction) où le modèle montre que l'efficacité du réacteur industriel est limitée par le mouillage partiel du catalyseur, les résultats de cette thèse pourront être utilisés pour modifier l'hydrodynamique (vitesse superficielle, prémouillage) ou optimiser la structure du lit pour favoriser le mouillage des particules et améliorer les performances du réacteur.

La très grande influence du prémouillage du lit pour assurer ensuite un mouillage important et bien réparti doit nous questionner. Nous avons certes observé une grande stabilité de l'écoulement à court terme, tant au niveau de la maquette 2D qu'en colorimétrie en lit fixe, mais qu'en est-il à long terme dans un réacteur industriel dans des conditions d'évaporation importante ? On peut craindre un dessèchement progressif et l'inactivité d'une partie du lit comme avec un lit non prémouillé. Une solution possible consiste à travailler avec une alimentation périodique de liquide avec des phases de grand débit conduisant au remouillage total du lit.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

**AL-DAHMAN (M.H.), Y. WU, M.P. DUDUKOVIC**

Reproducible technique for packing laboratory-scale trickle-bed reactors with a mixture of catalyst and fines

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp 741-747, 1995a

**AL-DAHMAN (M.H.), M.P. DUDUKOVIC**

Catalyst wetting efficiency in trickle-bed reactors at high pressure

Chem. Eng. Sci., Vol. 50, n°15, pp 2377-2389, 1995b

**AL-DAHMAN (M.H.), F. LARACHI, M.P. DUDUKOVIC, A. LAURENT**

High-pressure trickle-bed reactors: a review

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 3292-3314, 1997

**AL-DAHMAN (M.H.), M.R. KHADILKAR, Y. WU, M.P. DUDUKOVIC**

Prediction of pressure drop and liquid holdup in high-pressure trickle-bed reactors

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, pp 793-798, 1998

**ALICILAR (A.), A. BICER, A. MURATHAN**

The relation between wetting efficiency and liquid holdup in packed columns

Chem. Eng.. Comm., Vol. 128, pp 95-107, 1994

**ATTOU (A.), C. BOYER**

Revue des aspects hydrodynamiques des réacteurs catalytiques gaz-liquide-solide à lit fixe arrosé

Oil&gas science and technology, Revue de l'IFP, Vol 54, n°1, pp 29-66, 1999

**ATTOU (A.), C. BOYER, G. FERSCHNEIDER**

Modelling of the hydrodynamics of the cocurrent gas-liquid trickle flow through a trickle-bed reactor

Chem. Eng. Sci., Vol. 54, n°6, pp 785-802, 1999

**ARIS (R.)**

On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube

Proc. Roy. Soc. A, Vol. 235, pp 67, 1956

**AUGIER (F.), P. GUIRAUD, O. MASBERNAT**

Local measurements of relative velocity and drag coefficient in a dense two liquid phase homogeneous dispersed flow  
AiChE Journal, Vol. 49, n°9, pp 2300-2316, 2003

**BANKOFF (S.G.)**

Stability of liquid down heated inclined plate  
Int. J. Heat transfer, Vol.14, pp 377-385, 1971

**BENKRID (K.), S. RODE, N. MIDOUX**

Prediction of pressure drop and liquid saturation in trickle-bed reactors operated in high interaction regimes  
Chem. Eng. Sci., Vol. 52, pp 4021-4032, 1987

**BICO (J.), U. THIELE, D. QUERE**

Wetting of textured surfaces  
Colloid and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 206, pp 41-46, 2002

**BORREMANS (D.), S. RODE, G. WILD**

Liquid flow distribution and particle-fluid heat transfer in trickle bed reactors: the influence of periodic operation  
Chem. Eng. Process., Vol.43, pp 1403-1410, 2004

**BOYER (C.), A.M. DUQUENNE, G. WILD**

Measuring techniques in gas-liquid and gas-liquid-solid reactors  
Chem. Eng. Sci, Vol. 57, pp 3185-3215, 2002

**BOYER (C.), B. FANGET**

Measurement of liquid flow distribution in trickle-bed reactor of large diameter with a new gamma-ray tomographic system  
Chem. Eng. Sci, Vol. 57, pp 1079-1089, 2002

**BOYER (C.), G. FERSCHNEIDER**

Experimental validation of a two-phase flow model for pressure drop and liquid hold-up in downflow packed bed bubble reactors  
The Can. Jour. of Chem. Eng., Vol. 81, 2003

**BOYER (C.), A. KOUDIL, P. CHEN, M.P. DUDUKOVIC**

Study of liquid spreading from a point source in a trickle bed via gamma-ray tomography and CFD simulation  
Chem. Eng. Sci, Vol. 60, pp 6279-6288, 2005

**BURGHARDT (A.), A. KOLODZIEJ, M. JAROSZYNSKI**

Experimental studies of liquid-solid wetting efficiency in trickle-bed cocurrent reactors  
Chem. Eng. Process., Vol. 28, pp 35-49, 1990

**BURGHARDT (A.), G. BARTELMUS, M. JAROSZYNSKI, A. KOLODZIEJ**

Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase fixed-bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow  
The Chem. Eng. Journal, n°58, pp 83-99, 1995

**BURGHARDT (A.), G. BARTELMUS**

Hydrodynamics and mass transfer in a three-phase cocurrent reactors  
Chem. Eng. Sci., n°51, n°11, pp 2733-2728, 1996

**CASSIE (A.), S. BAXTER**

Wettability of porous surfaces  
Trans. Faraday Soc., Vol. 40, pp 546-551, 1944

**CHARPENTIER (J.C.), C. PROST, W. VAN SWAAIJ, P. LE GOFF**

Etude de la rétention de liquide dans une colonne à garnissage arrosé à co-courant et à contre-courant de gaz-liquide. Représentation de sa texture par un modèle à films, filets et gouttes  
Chimie et Industrie – Génie Chimique, Vol 99, n°6, pp803-826, 1968a

**CHARPENTIER (J.C.), C. PROST, P. LE GOFF**

Ecoulement ruisselant de liquide dans une colonne à garnissage. Détermination des vitesses et des débits relatifs des films, des filets et des gouttes.  
Chimie et Industrie – Génie Chimique, Vol 100, n°5, pp653-665, 1968b

**CHARPENTIER (J.C.), C. PROST, P. LE GOFF**

Chute de pression pour des écoulements à co-courant dans des colonnes à garnissage arrosé : comparaison avec le garnissage noyé.  
Chem. Eng. Sci., Vol. 24, pp 1777-1794, 1969

**CHARPENTIER (J.C.)**

Recent progress in two phase gas-liquid mass transfer in packed beds  
Chem. Eng. J., Vol. 11, pp 161-181, 1976

**CHOU (T.), F. WORLEY Jr., D. LUSS**

Local particle-liquid mass transfer fluctuations in mixed-phase cocurrent downflow through a fixed bed in the pulsing regime  
Ind. End. Chem. Fundam., Vol. 18, n°3, pp 279-283, 1979

**COLOMBO (A.J.), G. BALDI, S. SICARDI**

Solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 31, pp 1101-1108, 1976

**COLEMAN (L.J.I.), R.R. HUDGINGS, P.L. SILVESTON**

1<sup>st</sup> moment in the Colombo model used to calculate solid-liquid contacting effectiveness in trickle bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 57, pp 2875-2876, 2002

**CRINE (M.), P. MARCHOT**

Les écoulements gaz-liquide à co-courant vers le bas en lit granulaire fixe. Première partie : Description des structures d'écoulement du liquide  
Entropie, Vol. 102, pp 28-36, 1981a

**CRINE (M.), P. MARCHOT**

Les écoulements gaz-liquide à co-courant vers le bas en lit granulaire fixe. Deuxième partie : Modèle stochastique de l'écoulement du liquide  
Entropie, Vol. 102, pp 37-43, 1981b

**CRINE (M.), M. SCHLITZ, L. VANDEVENNE**

A partial wetting model for aerobic trickling filters  
Chem. Eng. J., Vol. 46, pp b59-b68, 1991

**DE GENNES (P.-G)**

Wetting: Static and dynamics  
Rev. Mod. Phys., Vol. 57, pp 859-845, 1985

**DELAUNAY (C.), A. STORCK, A. LAURENT, J.C. CHARPENTIER**

Electrochemical Determination of Liquid-Solid Mass Transfer in a fixed beds irrigated Gas-Liquid Reactor with Downward Co-current Flow  
Int. Chem. Eng. Vol. 22, pp 244, 1982

**DUDUKOVIC (M.P.), F. LARACHI, L. MILLS**

Multiphase catalytic reactors: A perspective on current knowledge and future trends  
Catalysis reviews, Vol. 44(1), pp123-246, 2002

**DUSSAN (E.B.)**

The moving contact line : the slip boundary conditions  
J. Fluid Mech., Vol. 77, pp 665-684, 1976

**EL-HISNAWI (A.A.), M.P. DUDUKOVIC, P.L. MILLS**

Trickle-bed reactors: dynamic tracer tests, reaction studies, and modeling of reactor performance  
ACS Symp. Ser., Vol. 196, pp 421-440, 1982

**ELLMAN (M. J.), N. MIDOUX, A. LAURENT, J. C. CHARPENTIER**

A new improved pressure drop correlation for trickle-bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 43, pp 2201-2206, 1988

**ELLMAN (M. J.), N. MIDOUX, G. WILD, A. LAURENT, J. C. CHARPENTIER**

A new improved liquid hold-up correlation for trickle – bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 45 (7), pp 1677-1684, 1990

**FU (M.S.), C.S. TAN**

Liquid holdup and axial dispersion in trickle-bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 51, pp 5357-5361, 1996

**GLADDEN (L.F.)**

Nuclear magnetic resonance in chemical engineering: Principles and applications  
Chem. Eng. Sci., Vol. 49, n°20, pp 3339-3408, 1994

**GLADDEN (L.F.), M.H.M. LIM, M.D. MANTLE, A.J. SEDERMAN, E.H. STITT**

Application of RMI in chemical reaction engineering: Applications to trickle bed reactors and structured supports  
Catalysis in Multiphase Reactors, 4<sup>th</sup> International Symposium, Berlin, 2002

**GLADDEN (L.F.), A.J. SEDERMAN**

Magnetic resonance imaging of single and two-phase flow in fixed-bed reactors

Applied Magnetic Resonance, Vol. 22, pp 201-212, 2002

**GONZALEZ-MENDIZABAL (D.), F. PIRONTI**

Trickle bed wetting factors from pressure drop and liquid holdup measurements  
Chem. Eng. Comm., Vol. 189, pp1653-1670, 2002

**GOOD (R.J.), C.J. VAN OSS**

The Modern Theory of Contact Angles and the Hydrogen Bond Components of Surface Energies, in: M. SCHRADER, G. LOEB (Eds.), Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications  
Plenum Press, New York, pp 1-27, 1992

**GOTO (S.), J. SMITH**

Trickle-bed reactor performance  
AIChE Journal, Vol. 21, n°4, p 706-713, 1975a

**GOTO (S.), J. LEVEC, J. SMITH**

Mass transfer in packed beds with two-phase flow  
Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 14, n°4, 1975b

**GOTO (S.), K. MABUCHI**

Oxidation of ethanol in gas – liquid cocurrent upflow and downflow reactors  
Can. J. Chem. Eng., Vol. 62, pp 865-869, 1984

**HERSKOWITZ (M.), J.M. SMITH**

Liquid distribution in trickle-bed reactors  
AIChE Journal, Vol. 24, n°3, pp 439-454, 1978

**HERSKOWITZ (M.), S. MOSSERI**

Global rates of reaction in trickle bed reactor: Effect of gas and liquid flow rates  
Ind. Eng. Chem. Fundam., n°22, pp 4-6, 1983a

**HERSKOWITZ (M.), J.M. SMITH**

Trickle bed reactors: A review  
AIChE Journal, Vol. 29, n°1, pp 1-18, 1983b

**HIGHFILL (W.), M. AL-DAHMAN**

Liquid-solid mass transfer coefficient in high pressure trickle bed reactors  
Chem. Eng. Res. and Des., Vol. 79, pp 631-640, 2001

**HIROSE (T.), Y. MORI, Y. SATO**

Liquid-to-particle mass transfer in fixed bed reactor with cocurrent gas-liquid downflow  
Journal of Chem. Eng. of Japan, Vol. 9, n°3, pp 220-225, 1974

**HOLUB (R.A.), M.P. DUDUKOVIC, P.A. RAMACHANDRAN**

A phenomenological Model for Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Gas-Liquid Trickle Flow  
Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp 2343-2348, 1992

**HOLUB (R.A.), M.P. DUDUKOVIC, P.A. RAMACHANDRAN**

Pressure Drop, Liquid Holdup, and Flow Regime Transition in Trickle Flow  
AIChE Journal, Vol. 39, pp 302-321, 1993

**HUANG (T.-C.), B.C. KANG**

Naphtalene hydrogenation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a trickle bed reactor  
Ind. Eng. Chem. Res., n°34, pp 2349-2357, 1995

**KOMOROSKI (R.A)**

Imagerie RMN, Applications non-médicales  
Techniques de l'ingénieur, PE 1000

**HUPPERT (H.E.)**

Flow and instability of a viscous current down a slope  
Nature, Vol. 300, pp 427-729, 1982

**ILIUTA (I.), F. LARACHI**

The generalized slit model: Pressure gradient, liquid holdup and wetting efficiency in gas-liquid trickle flow  
Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp 5039-5045, 1999

**ILIUTA (I.), F. LARACHI, M.H. AL-DAHMAN**

Double-slit Model for Partially Wetted Trickle Flow Hydrodynamics  
AIChE Journal, Vol. 46, n°3, pp 597-609, 2000a

**ILIUTA (I.), F. LARACHI, M.H. AL-DAHMAN**

Multiple-zone Model for Partially Wetted Trickle Flow Hydrodynamics  
Trans. IChemE, Vol. 78, Part. A, pp 982-989, 2000b

**ILIUTA (I.), B.P.A. GRANDJEAN, F. LARACHI**

Hydrodynamics of Trickle-Flow Reactors: Updated slip functions for the slit models  
Trans. IChemE, Vol. 80, Part. A, pp 195-199, 2002

**JENSON (V.G.), G.V. JEFFREYS**

Mathematical Methods in Chemical Engineering  
Edition London, New York, Academic Press, 1977

**KHANNA (R.), K.D.P. NIGAM**

Partial wetting in porous catalysts : wettability and wetting efficiency  
Chem. Eng. Sci., Vol. 57, pp 3401-3405, 2002

**KOPTYUG (I.V.), A.A. LYSOVA, R.Z. SAGDEEV, A.V. KULIKOV, V.A. KIRILLOV, V.N. PARMON**

An NMR microimaging visualization of liquid phase distribution in an operating model multiphase catalytic reactor  
Catalysis in Multiphase Reactors, 4<sup>th</sup> International Symposium, Berlin, 2002

**KUNDU (A.), A.K. SAROHA, K.D.P. NIGAM**

Liquid distribution studies in trickle-bed reactors  
Chem. Eng. Sci., Vol. 56, pp 5963-5967, 2001

**KUNDU (A.), K.D.P. NIGAM, R.P. VERMA**

Catalyst wetting characteristics in trickle bed reactors

AIChE J., Vol. 49, n°9, 2003

**KUNII (D.), O. LEVENSPIEL**

Fluidization engineering

Edition Wiley, 1969

**KWOK (D.Y.), D. LI, W. NEUMANN**

Evaluation of the Lifshitz-van der Waals/acid-base Approach To Determine Interfacial Tensions

Langmuir, Vol. 10, pp 1323-1328, 1994

**LAKOTA (A.), J. LEVEC**

Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent downward two-phase flow

AIChE Journal, Vol. 36, n°9, pp 1444-1448, 1990

**LARACHI (F.)**

Les réacteurs triphasiques à lit fixe à co-courant vers le bas et vers le haut de gaz et de liquide. Etude de l'influence de la pression sur l'hydrodynamique et le transfert de matière gaz-liquide

Thèse de Doctorat de l'INP Lorraine, 1991

**LARACHI (F.), A. LAURENT, N. MIDOUX, G. WILD**

Experimental study of a trickle-bed reactor operating at high pressure: two-phase pressure drop and liquid saturation

Chem. Eng. Sci., Vol. 46, pp 1233-1246, 1991a

**LARACHI (F.), A. LAURENT, G. WILD, N. MIDOUX**

Some experimental liquid saturation results in fixed-bed reactors operated under elevated pressure in cocurrent upflow and downflow of the gas and the liquid

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 30, pp 2404-2410, 1991b

**LARACHI (F.), A. LAURENT, G. WILD, N. MIDOUX**

Effet de la pression sur la transition ruisselant pulsé dans les réacteurs catalytiques à lit fixe arrosé

Can. J. Chem. Eng., Vol. 71, pp 319-321, 1993

**LARACHI (F.), Z. BENSETITI, B.P.A. GRANDJEAN, G. WILD**

Two-phase frictional pressure drop in flooded-bed reactors: a state-of-the-art correlation

Chem. Eng. Technol., Vol. 21, pp 887-893, 1998

**LARACHI (F.), L. BELFARES, B.P.A. GRANDJEAN**

Prediction of liquid-solid efficiency in trickle flow reactors

Int. Comm. Heat Mass Transfer, Vol. 28, n°5, pp 595-603, 2001

**LAZGHAB (M.), K.SALEH, I.PEZRON, P.GUIGON, L. KOMUNJER**

Wettability assessment of finely divided solids

A paraître dans Powder Technology, 2005

**LAZZARONI (C.L.), H.R. KESELMAN, N.S. FIGOLI**

Trickle Bed Reactors. Multiplicity of Hydrodynamic States. Relation Between the Pressure Drop and the Liquid Holdup.

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 28, pp 119-121, 1989

**LECORDIER (B.)**

Etude de l'interaction de la propagation d'une flamme prémélangée avec le champ aérodynamique, par association de la tomographie laser et de la vélocimétrie par images de particules

Thèse de doctorat, faculté des sciences de l'université de Rouen, 1997

**LEMAY (Y.), G. PINEAULT, J. RUETHER**

Particle-liquid mass transfer in a three-phase fixed bed reactor with cocurrent downflow in a pulsing flow

Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 14, n°3, 1975

**LESPINASSE (B.)**

Recherches sur le fonctionnement des colonnes à garnissage pour l'absorption gaz-liquide. Deuxième partie : Etude du cheminement du liquide à travers le garnissage d'une colonne d'absorption gaz-liquide.

Rev. Inst. Fr. Pet., vol. XVII, n°11, pp 21-40, 1962

**LEVEC (J.), A.E. SAEZ, R.G. CARBONELL**

The Hydrodynamics of Trickling Flow in Packed Beds. II: Experimental observations

AIChE Journal, Vol. 32, pp 369-380, 1986

**LLANO (J. J.), R. ROSAL, H. SASTRE, F.V. DIEZ**

Determination of wetting efficiency in trickle bed reactors by a reaction method

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 2616-2625, 1997

**LOCKHART (R.W.), R.C. MARTINELLI**

Proposed correlation of data for isothermal two-phase, two component flow in pipes

Chem. Eng. Progress, Vol. 45, pp 39-48, 1949

**LOSADA (M.E.), F. PIRONTI**

Experimental determination and modelling of liquid-solid mass transfer coefficients in a three-phase reactor

Chem. Eng. Comm., Vol. 71, pp 95-111, 1988

**LYNCH (G.F.), S.L. SEGEL**

Direct measurements of the void fraction of a two phase fluid by nuclear magnetic resonance

Int. J; Heat Mass. Transfer, Vol. 20, pp7-14, 1977

**MAITI (R.N.), R. KHANNA, P.K. SEN, K.D.P. NIGAM**

Enhanced liquid spreading due to porosity

Chem. Eng. Sci., Vol. 59, pp 2817-2820, 2004

**MAITI (R.N.), R. ARORA, R. KHANNA, P.K. SEN, K.D.P. NIGAM**

The liquid spreading on porous solids: Dual action of pores



Chem. Eng. Sci., Vol. 60, Issue 22, pp 6235-6239, 2005

**MANTLE (M. D.), A.J. SEDERMAN, L.F. GLADDEN**

Single and two-phase flow in fixed bed reactors: MRI flow visualisation and lattice-Boltzmann simulations

Chem. Eng. Sci., Vol. 56, pp 523-529, 2001

**MATA (A.R.), J.M. SMITH**

Oxidation of sulfur dioxide in a trickle bed reactor

The Chemical Engineering Journal, n°22, pp 229-235, 1981

**MARCANDELLI (C.)**

Hydrodynamique, transfert de chaleur particule-fluide et distribution des phases dans les réacteurs à lit fixe à écoulement co-courant descendant de gaz et de liquide.

Thèse de doctorat de l'INP Lorraine, 1999

**MIDOUX (N.), M. FAVIER, J.C. CHARPENTIER**

Flow Pattern, Pressure Loss and Liquid Holdup Data in Gas-Liquid Downflow Packed Beds with Foaming and Nonfoaming Hydrocarbons.

J. Chem. Eng. Japan, Vol. 9, pp 350-356, 1976

**MILLS (P.L.), M.P. DUDUKOVIC**

Application of the method of weighted residuals to mixed boundary value problems: dual-series relations

Chem. Eng. Sci., Vol. 35, pp 1557-1570, 1980

**MILLS (P.L.), M. P. DUDUKOVIC**

Evaluation of liquid-solid contacting in trickle bed reactors by tracer methods

AIChE Journal, Vol. 27, n°6, pp 893-904, 1981

**MOYLE (D.T.), M.-S. CHEN, G.M. HOMSY**

Nonlinear rivulet dynamic during unstable wetting flow

Int. J. Multiphase Flow, Vol. 25, pp 1243, 1999

**NEUMANN (A.W.), R.J. GOOD, C.J HOPE, M. SEJPAL**

An equation-of-state approach to determine surface tensions of low-energy solids from contact angles

J. Coll. Inter. Sci., Vol. 49, pp 291-304, 1974

**NIGAM (K.D.P.), I. ILIUTA, F. LARACHI**

Liquid back-mixing and mass transfer effects in trickle-bed reactors filled with porous catalyst particles

Chem. Eng. Process., Vol. 41, pp 365-371, 2002

**NG (K.M.), C.F. CHU**

Trickle bed reactors

Chem. Eng. Progress, Vol. 83, pp 115-122, 1987

**NGUYEN (N.L.), V. VAN BUREN, E. PEDERNERA, R. REIMERT**

Deep desulphurization of middle distillates: process adaptation to oil fraction composition compounds

Catalysis in Multiphase Reactors, 4<sup>th</sup> International Symposium, 2002

**ORTIZ-ARROYO (A.), F. LARACHI, I. ILIUTA**

Method for inferring contact angle and for correlating static liquid holdup in packed bed

Chem. Eng. Sci., Vol. 58, pp 2835-3855, 2003

**OWENS (D. K.), R.C. WENDT**

Estimation of the surface free energy of polymers

J. Appl. Polym. Sci., Vol. 13, pp 1741-1747, 1969

**PIRONTI (F.), D. MIZRAHI, A. ACOSTA, D. GONZALEZ-MENDIZABAL**

Liquid-solid wetting factor in trickle bed reactors: its determination by a physical method

Chem. Eng. Sci., Vol. 54, pp 3793-3800, 1999

**PODGORSKI (T.)**

Ruissellement en conditions de mouillage partiel

Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2000

**PONT (V.)**

Contribution à l'étude de la granulation des poudres en lit fluidisé : Influence des paramètres du procédé et physico-chimiques sur la cinétique de granulation

Thèse de doctorat, INP Toulouse, 2000

**RAFFEL (M.), C. WILLERT, J. KOMPENHANS**

Particle Imaging Velocimetry

Edition Springer, 1998

**RAMACHANDRAN (P.A.), M.P. DUDUKOVIC, P.L. MILLS**

A new model for assessment of external liquid-solid contacting in trickle-bed reactors from tracer response measurements

Chem. Eng. Sci., Vol. 41, n°4, pp 855-860, 1986

**RAO (V.G.), M.S. ANANTH, Y.B.G. VARMA**

Hydrodynamics of Two-Phase Cocurrent Downflow through Packed Beds

AIChE Journal, Vol. 29, pp 467-483, 1983

**RAO (V.G.), A.A.H. DRINKENBURG**

Solid-liquid mass transfer in packed beds with cocurrent gas-liquid downflow

AIChE Journal, Vol. 31, n°7, pp 1059-1068, 1985

**RAVINDRA (P.V.), D.P. RAO, M.S. RAO**

Liquid flow texture in trickle-bed reactors: An experimental study

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, pp 5133-5145, 1997

**RICE (R.G.), D.D. DO**

Applied Mathematics and Modeling for Chemical Engineers

Edition John Wiley and sons, 1995

**RING (Z.E.), R.W. MISSEN**

Trickle-bed reactors: Tracer study of liquid holdup and wetting efficiency at high temperature and pressure

Can. J. Chem. Eng., Vol. 69, 1991

**RUECKER (C.M.), A. AKGERMAN**

Determination of wetting efficiencies for trickle bed reactor at high temperatures and pressures

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, pp 164-166, 1987

**SAI (P.S.T.), Y.B.G. VARMA**

Pressure Drop in Gas-Liquid Downflow through Packed Beds.

AIChE Journal, Vol. 33, pp 2027-2036, 1987

**SAU MAN KWOK (Q.)**

Investigation of the wettability of ammonium nitrate prills

Thèse de doctorat, université de Carleton Ottawa, 2001

**SATO (Y.), T. HIROSE, F. TAKAHASHI, M. TODA, Y. HASHIGUCHI**

Flow pattern and pulsation properties of co-current gas-liquid down flow in packed beds

J. Chem. Eng. Japan, Vol. 6, pp 315-319, 1973

**SATTERFIELD (C.N.)**

Trickle bed reactors

AIChE Journal, Vol. 21, pp 209-228, 1973

**SATTERFIELD (C. N.), F. OZEL**

Direct solid-catalyzed reaction of a vapor in an apparently completely wetted trickle bed

AIChE Journal, Vol. 19, n°6, pp 1259-1261, 1973

**SATTERFIELD (M.W.), M. VAN EEK, G. BLISS**

Liquid-solid mass transfer in packed beds with downward concurrent gas-liquid flow

AIChE Journal, Vol. 24, n°4, p 709-717, 1978

**SCHWARTZ (J. G.), E. WEGER, M.P. DUDUKOVIC**

A new tracer method for determination of liquid-solid contacting efficiency in trickle bed reactors.

AIChE Journal, Vol. 22, n°5, pp 874-904, 1976

**SCHWARTZ (L.W.)**

Viscous flow down an inclined plane: instability and finger formation

Phys. Fluids A., Vol. 1, pp 443, 1989

**SEDERMAN (A.J.), P. ALEXANDER, L.F. GLADDEN**

Structure of packed beds probed by magnetic resonance imaging

Powder technology, Vol. 117, pp 255-269, 2001

**SEDERMAN (A.J.), L.F. GLADDEN**

Magnetic resonance imaging as a quantitative probe of gas-liquid distribution and wetting efficiency in trickle bed reactors

Chem. Eng. Sci., Vol. 56, pp 2615-2628, 2001a

**SEDERMAN (A.J.), L.F. GLADDEN**

Magnetic resonance visualisation of single and two phase flow in porous media

Magnetic resonance imaging, Vol. 19, pp 339-342, 2001b

**SEDRIKS (W.), C.N. KENNEY**

Partial wetting in trickle bed reactors: the reduction of crotonaldehyde over a palladium catalyst

Chem. Eng. Sci., Vol. 28, pp 559-568, 1973

**SHAH (Y.T.)**

Gas-liquid-solid reactor design

Mc Graw Hill, 1979

**SICARDI (S.), G. BALDI, A. GIANNETTO, V. SPECCHIA**

Catalyst areas wetted by flowing and semi stagnant liquid in trickle bed reactors

Chem. Eng. Sci., Vol. 35, pp 67-73, 1980

**SPECCHIA (V.), S. SICARDI, A. GIANETTO**

Absorption in packed towers with concurrent upward flow

AIChE Journal, Vol. 20, n°4, pp 646-652, 1974

**SPECCHIA (V.), G. BALDI**

Pressure drop and liquid holdup for two phase concurrent flow in packed beds

Chem. Eng. Sci., Vol. 32, pp 515-523, 1977

**SPECCHIA (V.), G. BALDI, A. GIANETTO**

Solid-liquid mass transfer in concurrent two-phase flow through packed beds

Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., Vol. 17, n°3, pp 362-367, 1978

**SPAGNOLO (D.A.), Y. MAHAM, K.T. CHUANG**

Calculation of contact angle for hydrophobic powders using heat of immersion data

J. Phys. Chem., Vol. 100, pp 6626-6630, 1996

**SWEENEY (D.E.)**

A Correlation for Pressure Drop in Two-phase Cocurrent Flow in Packed Beds

AIChE Journal, Vol. 13, pp 663-669, 1967

**TRÖGER (J.), K. LUNKWITZ, W. BÜRGER**

Determination of the Surface Tension of Microporous Membranes Using Contact Angle Measurements

J. Coll. Inter. Sci., Vol. 194, pp 281-286, 1997

**TRAMBOUZE (P.)**

Multiphase catalytic reactors in the oil industry: an introduction  
Revue de l'Institut Français du Pétrole, Vol. 46, pp 433-437, 1991

**TURPIN (J.L.), R.L. HUNTINGTON**

Prediction of pressure drop for two-phase, two-component concurrent flow in packed beds  
AIChE Journal, Vol. 13, pp 1196-1202, 1967

**TOYE (D.)**

Etude de l'écoulement ruisselant dans les lits fixes par tomographie à rayons X  
Thèse de doctorat, Université de Liège, 1997

**VAN DER MERWE (W.), W. NICOL**

Characterization of Multiple Flow Morphologies within the Trickle Flow Regime  
Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, pp 9446-9450, 2005

**VAN KREVELEN (D.W.), J.T.C. KREKELS**

Rate of Dissolution of Solid Substances. Part I. Rate of Mass Transfer in Granular Beds (Physical Dissolution)  
Recueils Des Travaux Chimiques des Pays-Bas, Vol. 67, pp 512, 1948

**VAN OSS (C.J.), R.J. GOOD, M.K. CHAUDHURY**

The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in hydrophobic interaction between biopolymers and low energy surfaces  
J. Coll. Inter. Sci., Vol. 111, pp 376, 1986

**VAN OSS (C.J.)**

Forces interfaciales en milieux aqueux  
Edition Masson, 1996

**VILLERMAUX (J.)**

Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs  
Edition Tec & Doc, Paris, 1993

**WAMMES (W.J.A.), S.J. MECHELSEN, K.R. WESTERTEP**

The transition between trickle flow and pulse flow in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor at elevated pressure  
Chem. Eng. Sci., Vol. 45, pp 3149-3158, 1990

**WAMMES (W.J.A.), K.R. WESTERTEP**

Hydrodynamics in a pressurized cocurrent gas-liquid trickle – bed reactor  
Chem. Eng. Technol., Vol. 14, pp 406-413, 1991

**WAMMES (W.J.A.), J. MIDDELKAMP, W.J. HUISMAN, C.M. DEBAAS, K.R. WESTERTEP**

Hydrodynamics in a Cocurrent Gas-liquid Trickle Bed at Elevated Pressures  
AIChE Journal, Vol. 37, pp 1849-1862, 1991a

**WAMMES (W.J.A.), S.J. MECHIESEN, K.R. WESTERTERP**

The influence of pressure on the liquid hold-up in a cocurrent gas-liquid trickle-bed reactor operating at low gas velocities  
Chem. Eng. Sci., Vol. 46, pp 409-417, 1991b

**WENZEL (R.N.)**

Resistance of solid surfaces to wetting by water  
Ind. Eng. Chem., Vol. 28, pp 988-994, 1936

**WILSON (S.D.R.)**

The stability of a dry patch on a wetted wall  
Int. J. heat Mass Transfer, Vol. 17, pp1607-1615, 1974

**YANG (X.L.), J.P. EUZEN, G.WILD**

Etude de la perte de pression dans les réacteurs à lit fixe avec écoulement à cocourant ascendant de gaz et de liquide  
Entropie, Vol. 150, pp 17-28, 1989

**YANG (X.L.), G. WILD, J.P. EUZEN**

A Comparison of the Hydrodynamics of Packed Bed Reactors with Cocurrent Upflow and Downflow of Gas and Liquid  
Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp 1323-1325, 1992

# ANNEXES





## ANNEXES CHAPITRE I :

ANNEXE I.1 : CORRELATIONS DE LA PERTE DE PRESION

ANNEXE I.2 : CORRELATIONS DE LA RETENTION LIQUIDE

# ANNEXE I.1 :

## CORRELATIONS DE

## LA PERTE DE PRESSION

Auteurs	corrélations
<b>Rao et coll.</b> <b>[1983]</b>	$\phi_L = 1 + \frac{0,99}{X} + \frac{1,14}{\sqrt{X}} \quad \phi_L^2 = \frac{(\Delta P/L)_{LG}}{(\Delta P/L)_L} \quad X^2 = \frac{(\Delta P/L)_L}{(\Delta P/L)_G}$
<b>Sai et Varma</b> <b>[1987]</b>	$F = a \left( \frac{Re_G}{Re_L} \right)^b \left( \frac{\mu_w}{\mu_L} \right)^c \left( \frac{\gamma_w}{\gamma_L} \right)^{0,05} \left( \frac{\rho_L}{\rho_w} \right)^{1,3} = f \cdot Re_L^{0,6} / \eta^{0,75}$ <p> <math>\eta = (1 - \varepsilon_B)^2 / \varepsilon_B^3, \quad f = 2(\Delta P/L) \cdot d_p / (\rho_L V_{LS}^2)</math>  <math>a=1320, b=1,0 ; c=1,4</math> (ruisselant)         </p>
<b>Holub et coll.</b> <b>[1992,1993]</b>	$\left\{ \begin{array}{l} \Psi_L = \frac{\Delta P/L}{g\rho_L} + 1 = \left( \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L} \right)^3 \left( \frac{E_1 Re_L}{Ga_L} + \frac{E_2 Re_L^2}{Ga_L} \right) \\ \Psi_G = \frac{\Delta P/L}{g\rho_G} + 1 = \left( \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - \varepsilon_L} \right)^3 \left( \frac{E_1 Re_G}{Ga_G} + \frac{E_2 Re_G^2}{Ga_G} \right) \\ \Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\Psi_G - 1) \end{array} \right.$
<b>Ellman et coll.</b> <b>[1988]</b>	$\frac{(\Delta P/L)d_h\rho_G}{2g_{0g}^2} = 200(X_G\delta)^{-1,2} + 85(X_G\delta)^{-0,5} \quad X_G > 1,2$ $\delta = \frac{Re_L^2}{(0,001 + Re_L^{1,5})}$ $d_h = \left( \frac{16\varepsilon_B^3}{9\pi(1 - \varepsilon_B)^2} \right)^{0,33} d_p \quad X_G = \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0,5} \frac{V_{GS}}{V_{LS}}$

<b>Al-Dahhan et coll. [1998]</b>	$\begin{cases} \Psi_L = \left( \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_L} \right)^3 \left( \frac{E_1 \text{Re}_L}{\text{Ga}_L} + \frac{E_2 \text{Re}_L^2}{\text{Ga}_L} \right) + f_s \frac{\varepsilon_G}{\varepsilon_L} \left( 1 - \frac{\rho_G}{\rho_L} - \Psi_L \right) \\ \Psi_G = \left( \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_B - \varepsilon_L} \right)^3 \left( \frac{E_1 (\text{Re}_G - f_v \varepsilon_G \text{Re}_i)}{\text{Ga}_G} + \frac{E_2 (\text{Re}_G - f_v \varepsilon_G \text{Re}_i)^2}{\text{Ga}_G} \right) \end{cases}$ $\Phi_L = \frac{10}{E_1^{0,75}} \frac{\mu_L}{\mu_G} \frac{\rho_G}{\rho_L} \sqrt{\Psi_L \text{Ga}_L \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B^3} \left( 1 + f_s \frac{\varepsilon_G \rho_G \Psi_G}{\varepsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$ $\eta_L = \frac{1}{5E_1^{0,25}} \sqrt{\Psi_L \text{Ga}_L \left( \frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B} \right)^3 \left( 1 + f_s \frac{\varepsilon_G \rho_G \Psi_G}{\varepsilon_L \rho_L \Psi_L} \right)}$ $\text{Re}_i = \Phi_L \eta_L \quad \text{pour } 0 < \eta_L < 5; \quad \text{Re}_i = \Phi_L (-3,05 + 5 \ln \eta_L) \quad \text{pour } 5 < \eta_L < 30$ $\text{Re}_i = \Phi_L (5,5 + 2,5 \ln \eta_L) \quad \text{pour } \eta_L > 30$ $f_s = -4,4 \cdot 10^{-2} \text{Re}_G^{0,15} \text{Re}_L^{0,15}, \quad f_s = -2,3 \text{Re}_G^{0,05} \text{Re}_L^{-0,05}$ $\Psi_L = 1 + \frac{\rho_G}{\rho_L} (\Psi_G - 1)$ $\text{Re}_i = \frac{\rho_L V_{iL} d_p}{\mu_L (1 - \varepsilon_B)}$
<b>Wammes et Westerterp [1991]</b>	$\frac{\Delta P}{L} \frac{d_p}{(1/2) \rho_G V_{GS}^2} = 155 \frac{(1 - \varepsilon_B)}{\varepsilon_G} \left( \frac{\rho_G V_{GS} d_p \varepsilon_B}{\mu_G (1 - \varepsilon_B)} \right)^{-0,37}$ <p>200 &lt; Re<sub>G</sub> &lt; 5000</p>
<b>Larachi et coll. [1991a]</b>	$\frac{(\Delta P / L) d_h \rho_G}{2g_{0g}^2} = \frac{1}{(X_G (\text{Re}_L \text{We}_L)^{1/4})^{3/2}} \left[ 31,3 + \frac{17,3}{\sqrt{X_G (\text{Re}_L \text{We}_L)^{1/4}}} \right]$
<b>Benkrid et coll. [1997]</b>	$\frac{\Delta P}{L} = \frac{1}{\varepsilon_B^3} \left( \frac{\frac{V_{GS}}{V_{LS}} + 1}{A \frac{V_{GS}}{V_{LS}} + 1} \right)^3 \left( \frac{E_1}{36} \left( \frac{6(1 - \varepsilon_B)}{d_p} + \frac{4}{D_C} \right)^2 \mu_L V_{LS} + \frac{E_2}{6} \left( \frac{6(1 - \varepsilon_B)}{d_p} + \frac{4}{D_C} \right) \rho_L V_{LS}^2 \right)$

<p><b>Larachi et coll.</b> <b>[1998]</b></p>	$\frac{(\Delta P/L)d_h \rho_G}{2g_{0g}^2} = f_{LG}$ $I = 5 \quad J = 8$ $S = \frac{1}{1 + \exp\left[-\sum_{j=1}^{J+1} \omega_j H_j\right]}; S = \frac{\log\left(\frac{f_{LG}}{7,43}\right)}{5,73}$ $H_j = \frac{1}{1 + \exp\left[-\sum_{i=1}^{I+1} \omega_{ij} C_i\right]} \quad 1 \leq j \leq 8; \quad H_9 = 1$ $\begin{cases} C_1 = \frac{\log\left(\frac{X_L}{4,53 \times 10^{-3}}\right)}{5,04}; C_2 = \frac{\log\left(\frac{Fr_L}{6,53 \times 10^{-8}}\right)}{6,71}; C_3 = \frac{\log\left(\frac{St}{3,06 \times 10^{-7}}\right)}{4,42} \\ C_4 = \frac{\log\left(\frac{Re_{LG}}{1,10}\right)}{4,40}; C_5 = \frac{\log\left(\frac{Mo}{3,02 \times 10^{-12}}\right)}{6,75}; C_6 = 1 \end{cases}$ $Mo = \frac{g\mu_L^4}{\rho_L \gamma_L^3}; St = \frac{\mu_L V_{LS}}{\rho_L g d_v^2}; Re_{LG} = \frac{d_v \rho_L V_{LS}}{\mu_L Q}; Q = \frac{V_{LS}}{V_{LS} + V_{GS}}$
<p><b>Attou et coll.</b> <b>[1999]</b></p>	<p>Bilan phase liquide : <math>0 = -(1-\alpha)\frac{dP}{dz} + (1-\alpha)\rho_L g + F_{GL} - F_{LS}</math></p> <p>Bilan phase gaz : <math>0 = -\alpha\frac{dP}{dz} - F_{GL} - F_I + \alpha\rho_G g</math></p> <p>Force d'interaction gaz-liquide : <math>F_{GL} = \alpha(A_{GL}\mu_G V_r + B_{GL}\rho_G V_r^2)</math></p> <p>Force de glissement : <math>V_r = V_{GS} - \left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)V_{LS}</math></p> <p><math>F_{LS} = (A_{LS}\mu_L V_{LS} + B_{LS}\rho_L V_{LS}^2).(1-\alpha).\theta_L(\alpha)</math> et <math>\theta_L(\alpha) = \frac{1}{1-\alpha}</math></p> <p><math>F_I = \alpha(A_i\mu_G V_{GS} + B_i\rho_G V_{GS}^2)</math> avec <math>A_i = A_{GL}</math> et <math>B_i = B_{GL}</math></p> <p><math>A_{GL} = 180 \frac{(1-\alpha\epsilon_B)^2}{\alpha^3 \epsilon_B^3 d_p^2} \left(\frac{1-\epsilon_B}{1-\alpha\epsilon_B}\right)^{2/3}; B_{GL} = 1,8 \frac{(1-\alpha\epsilon_B)}{\alpha^3 \epsilon_B^3 d_p} \left(\frac{1-\epsilon_B}{1-\alpha\epsilon_B}\right)^{1/3}</math></p> <p><math>A_{LS} = 180 \frac{(1-\epsilon_B)^2}{(1-\alpha)^3 \epsilon_B^3 d_p^2}; B_{LS} = 1,8 \frac{(1-\epsilon_B)}{(1-\alpha)^3 \epsilon_B^3 d_p}</math></p>

## ANNEXE I.2 : CORRELATIONS DE LA RETENTION LIQUIDE

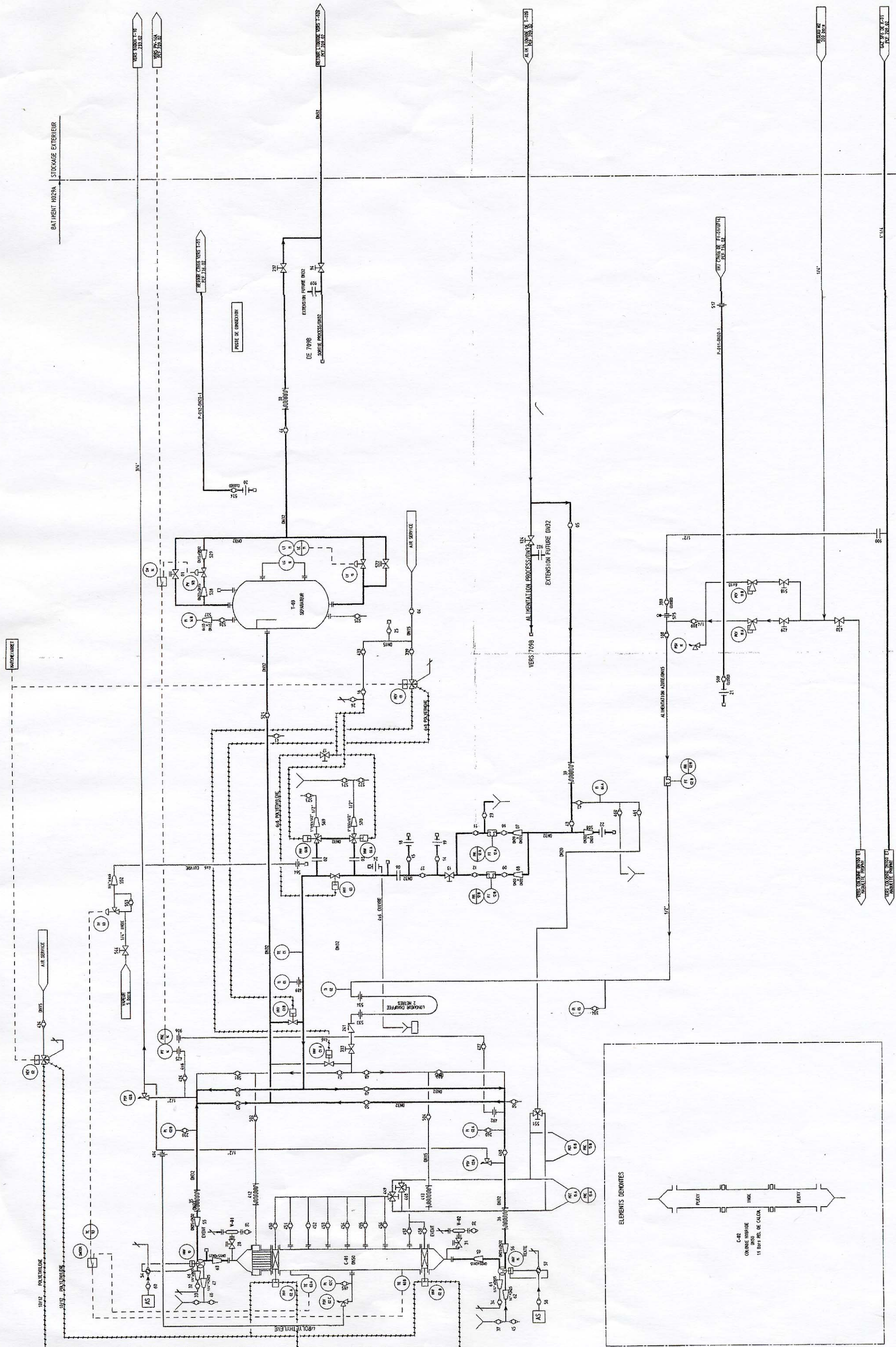
Auteurs	corrélations
<b>Ellmann et coll.</b> <b>[1990]</b>	$\beta_{LD} = 10^{\kappa}$ $\kappa = 0,001 - R / \alpha^S$ Régime de faible interaction : $X_G > 1,2$ $\alpha = X_L^{0,5} Re_L^{-0,3} \left( \frac{a d_h}{1 - \varepsilon_B} \right)^{0,3}$ $R = 0,42 \quad S = 0,48$
<b>Wammes et coll.</b> <b>[1991b]</b>	$\beta_{LD} = 16,3 \left( \frac{\rho_L V_{LS} d_p}{\mu_L} \right)^c \left( \frac{g \rho_L^2 d_p^3}{\mu_L^2} \right)^d$ $c = \begin{cases} 0,36 & \text{si } Re_L < 11 \\ 0,55 & \text{si } Re_L > 15 \end{cases}, \quad d = \begin{cases} -0,39 & \text{si } Re_L < 11 \\ -0,42 & \text{si } Re_L > 15 \end{cases}$
<b>Larachi et coll.</b> <b>[1991a et b]</b>	$\log_{10}(1 - \beta_{Lext}) = - \frac{1,22 We_L^{0,15}}{Re_L^{0,20} X_G^{0,15}}$ $\beta_{Lext} = 1 + \frac{J_{df} - V_{GS}}{V_{GS} + V_{LS}} \quad \text{où } J_{df} = A V_{GS}^b$
<b>Alicilar et coll.</b> <b>[1994]</b>	$\varepsilon_{Lext} = 0,933 Fr_L^{0,33} + c$
<b>Burghardt et coll.</b> <b>[1995]</b>	$\varepsilon_{LD} = 1,125 \left( \frac{a d_p}{\varepsilon_B^2} \right)^{0,30} (Re_G + 2,28)^{-0,10} \left( d_p^3 \sqrt{\frac{g p_L^2}{\mu_L^2}} \right)^{-0,5} \tanh \frac{48,9 Re_L^{0,41}}{\left( d_p^3 \sqrt{\frac{g p_L^2}{\mu_L^2}} \right)^{1,16}}$
<b>Fu et Tan</b> <b>[1996]</b>	$\beta_{Lext} = 1,505 Re_L^{0,29} Ga_L^{-0,32} d_h^{-0,22}$



## ANNEXES CHAPITRE II :

### ANNEXE II.1 : PLAN GENERAL DU PILOTE IFP





Ce plan est la propriété de l'Entreprise Principale du Pétrole. Toute réimpression ou utilisation non autorisée sans la permission écrite de la société est formellement interdite.									
U 709 A ET U 709 B									
COLONNES D'ESSAI DMSO ET DNT100									
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE									
DIVISION TECHNOLOGIE									
ifp									
Système INJECTION TRACER									
NAY SYT CONCENTRAIRE EXPLOITANT									
MISE A JOUR ET PAR BEE									
N° 709A.02									
D									
C									
A									
B									
E									
F									
G									
H									
I									
J									
K									
L									
M									
N									
O									
P									
Q									
R									
S									
T									
U									
V									
W									
X									
Y									
Z									
AA									
AB									
AC									
AD									
AE									
AF									
AG									
AH									
AI									
AJ									
AK									
AL									
AM									
AN									
AO									
AP									
AQ									
AR									
AS									
AT									
AU									
AV									
AW									
AX									
AY									
AZ									
BA									
BB									
BC									
BD									
BE									
BF									
BG									
BH									
BI									
BJ									
BK									
BL									
BM									
BN									
BO									
BP									
BQ									
BR									
BS									
BT									
BU									
BV									
BW									
BX									
BY									
BZ									
CA									
CB									
CC									
CD									
CE									
CF									
CG									
CH									
CI									
CJ									
CK									
CL									
CM									
CN									
CO									
CP									
CQ									
CR									
CS									
CT									
CU									
CV									
CW									
CX									
CY									
CZ									
DA									
DB									
DC									
DD									
DE									
DF									
DG									
DH									
DI									
DJ									
DK									
DL									
DM									
DN									
DO									
DP									
DQ									
DR									
DS									
DT									
DU									
DV									
DW									
DX									
DY									
DZ									
EA									
EB									
EC									
ED									
EE									
EF									
EG									
EH									
EI									
EJ									
EK									
EL									
EM									
EN									
EO									
EP									
EQ									
ER									
ES									
ET									
EU									
EV									
EW									
EX									
EY									
EZ									
FA									
FB									
FC									
FD									
FE									
FF									
FG									
FH									
FI									
FJ									
FK									
FL									
FM									
FN									
FO									
FP									
FQ									
FR									
FS									
FT									
FU									
FV									
FW									
FX									
FY									
FZ									
GA									
GB									
GC									
GD									
GE									
GF									
GG									
GH									
GI									
GJ									
GK									
GL									
GM									
GN									
GO									
GP									
GQ									
GR									
GS									
GT									
GU									
GV									
GW									
GX									
GY									
GZ									
HA									
HB									
HC									
HD									
HE									
HF									
HG									
HH									
HI									
HJ									
HK									
HL									
HM									
HN									
HO									
HP									
HQ									
HR									
HS									
HT									
HU									
HV									
HW									
HX									
HY									
HZ									
IA									
IB									
IC									
ID									
IE									
IF									
IG									
IH									
II									
IJ									
IK									
IL									
IM									
IN									
IO									
IP									
IQ									
IR									
IS									
IT									
IU									
IV									
IW									
IX									
IY									
IZ									
JA									
JB									
JC									
JD									
JE									
JF									
JG									
JH									
JI									
JJ									
JK									
JL									
JM									
JN									
JO									
JP									
JQ									
JR									
JS									
JT									
JU									
JV									
JW									
JX									
JY									
JZ									
KA									
KB									
KC									
KD									
KE									
KF									
KG									
KH									
KI									
KJ									
KK									
KL									
KM									
KN									
KO									
KP									
KQ									
KR									
KS									
KT									
KU									
KV									
KW									
KX									
KY									
KZ									
LA									
LB									
LC									
LD									
LE									
LF									
LG									
LH									
LI									
LJ									
LK									
LL									
LM									
LN									
LO									
LP									
LQ									
LR									
LS									
LT									
LU									
LV									
LW									
LX									
LY									
LZ									
MA									
MB									
MC									
MD									
ME									
MF									
MG									
MH									
MI									
MJ									
MK									
ML									
MM									
MN									
MO									
MP									
MQ									
MR									
MS									
MT									
MU									
MV									
MW									
MX									
MY									
MZ									
NA									
NB									
NC									
ND									
NE									
NF									
NG									
NH									
NI									
NJ									
NK									
NL									
NM									
NN									
NO									
NP									
NQ									
NR									
NS									
NT									
NU									
NV									
NW									
NX									
NY									
NZ									
OA									
OB									
OC									
OD									
OE									
OF									
OG									
OH									
OI									
OJ									
OK									
OL									
OM									
ON									
OO									
OP									
OQ									
OR									
OS									
OT									
OU									
OV									
OW									
OX									
OY									
OZ									
PA									
PB									
PC									
PD									
PE									
PF									
PG									
PH									
PI									
PJ									
PK									
PL									
PM									
PN									
PO									
PP									
PQ									
PR									
PS									
PT									
PU									
PV									
PW									
PX									
PY									
PZ									
QA									
QB									
QC									
QD									
QE									
QF									
QG									
QH									
QI									
QJ									
QK									
QL									
QM									
QN									
QO									
QP									
QQ									
QR									
QS									
QT									
QU									
QV									
QW									
QX									
QY									
QZ									
RA									
RB									
RC									
RD									
RE									
RF									
RG									
RH									
RI									
RJ									
RK									
RL									
RM									
RN									
RO									
RP									
RQ									
RR									
RS									
RT									
RU									
RV									
RW									
RX									
RY									
RZ									
SA									
SB									
SC									
SD									
SE									
SF									
SG									
SH									
SI									
SJ									
SK									
SL									
SM									
SN									
SO									
SP									
SQ									
SR									
SS									
ST									
SU									
SV									
SW									
SX									
SY									
SZ									
TA									
TB									
TC									
TD									
TE									
TF									
TG									
TH									
TI									
TJ									
TK									
TL									
TM									
TN									
TO									
TP									
TQ									
TR									
TS									
TT									
TU									
TV									
TW									
TX									
TY									
TZ									
UA									
UB									
UC									
UD									
UE									
UF									
UG									
UH									
UI									
UJ									
UK									
UL									
UM									
UN									
UO									
UP									
UQ									
UR									
US									
UT									
UU									
UV									
UW									
UX									
UY									
UZ									
VA									
VB									
VC									
VD									
VE									
VF									
VG									
VH									
VI									
VJ									
VK									
VL									
VM									
VN									
VO									
VP									
VQ									
VR									
VS									
VT									
VU									
VV									
VW									
VX									
VY									
VZ									
WA									
WB									
WC									
WD									
WE									
WF									
WG									
WH									
WI									
WJ									
WK									
WL									
WM									
WN									
WO									
WP									
WQ									
WR									
WS									
WT									
WU									
WV									
WW									
WX									
WY									
WZ									
XA									
XB									
XC									
XD									
XE									
XF									
XG									
XH									
XI									
XJ									
XK									
XL									
XM									
XN									
XO									
XP									
XQ									
XR									
XS									
XT									
XU									
XV									
XW									
XX									
XY									
XZ									
YA									
YB									
YC									
YD									
YE									
YF									
YG									
YH									
YI									
YJ									
YK									
YL									
YM									
YN									
YO									
YP									
YQ									
YR									
YS									
YT									
YU									
YV									
YW									
YX									
YY									
YZ									
ZA									
ZB									
ZC									
ZD									
ZE									
ZF									
ZG									
ZH									
ZI									
ZJ									
ZK									
ZL									
ZM									
ZN									
ZO									
ZP									
ZQ									
ZR									
ZS									
ZT									
ZU									
ZV									
ZW									
ZX									
ZY									
ZZ									





## ANNEXES CHAPITRE V :

ANNEXE VB.1 : FORMULATION EQUIVALENTE DES  
CONDITIONS LIMITES

ANNEXE VB.2 : UTILISATION DES FFT

## ANNEXE VB.1 :

### FORMULATION EQUIVALENTE

### DES CONDITIONS LIMITES

On part des dernières expressions des conditions aux limites du grain :

➤ EQUATION 5B.7

$$\sum_{j=1}^{\infty} g'_j \left[ \frac{1}{Bi} + \frac{1}{\left( \sqrt{\tau_D s} \frac{I_{j+1/2}(\sqrt{\tau_D s})}{I_{j-1/2}(\sqrt{\tau_D s})} + j - 1 \right)} \right] P_{j-1}(\cos \theta) = 1 \quad (0 \leq \theta \leq \alpha)$$

➤ EQUATION 5B.8

$$\sum_{j=1}^{\infty} g'_j P_{j-1}(\cos \theta) = 0 \quad (\alpha \leq \theta \leq \pi)$$

En utilisant la méthode des moindres carrés, les conditions aux limites précédentes sont équivalentes à un système infini d'équations linéaires d'inconnues  $g'_j$  de la forme :

$$\sum_{j=1}^{\infty} g'_j A_{ij} = F_i \quad i = 1, \dots, \infty$$

avec

$$A_{ij}^{(1)} = \int_0^{\alpha} s_{i1} s_{j1} P_{i-1}(\cos \theta) P_{j-1}(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

$$A_{ij}^{(2)} = \int_{\alpha}^{\pi} s'_{i2} s'_{j2} P_{i-1}(\cos \theta) P_{j-1}(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

$$F_i^{(1)} = \int_0^\alpha s_{i1} P_{i-1}(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad \text{et} \quad F_i^{(2)} = 0$$

$$A_{ij} = A_{ij}^{(1)} + A_{ij}^{(2)} \quad ; \quad F_i = F_i^{(1)} + F_i^{(2)}$$

$$s'_{i2} = 1$$

$$s_{i1} = \frac{1}{Bi} + \frac{1}{\sqrt{\tau_D s} \frac{I_{i+1/2}(\sqrt{\tau_D s})}{I_{i-1/2}(\sqrt{\tau_D s})} + i - 1}$$

Pour calculer  $A_{ij}$  et  $F_i$ , on utilise les formules de récurrences :

$$\int_{-1}^{\varepsilon} P_{i-1}(x) P_{j-1}(x) dx = \frac{\beta_{i-1} P_{j-1}(\varepsilon) \psi_{i-1}(\varepsilon) - \beta_{j-1} P_{i-1}(\varepsilon) \psi_{j-1}(\varepsilon)}{i(i-1) - j(j-1)} \quad i \neq j$$

$$\text{avec} \quad \beta_{i-1} = \frac{i(i-1)}{2i-1},$$

$$\psi_0(\varepsilon) = 1 + \varepsilon, \quad \psi_{i-1}(\varepsilon) = P_i(\varepsilon) - P_{i-2}(\varepsilon)$$

$$\int_{-1}^{\varepsilon} (P_{i-1}(x))^2 dx = \frac{1}{2i-1} \left( 1 + \varepsilon (P_{i-1}(\varepsilon))^2 - \frac{2(i-2)P_{i-1}(\varepsilon)P_{i-2}(\varepsilon)}{2i-3} + \frac{2P_1(\varepsilon)}{3} + 2 \sum_{k=1}^{i-3} \frac{P_{i-(k+1)}(\varepsilon)P_{i-(k+2)}(\varepsilon)}{(2(i-(k+1))-1)(2(i-(k+1))+1)} \right) \quad i \geq 3$$

$$\int_{-1}^{\varepsilon} (P_0(x))^2 dx = 1 + \varepsilon$$

$$\int_{-1}^{\varepsilon} (P_1(x))^2 dx = \frac{1 + \varepsilon (P_1(\varepsilon))^2}{3}$$

et

$$\int_{\varepsilon}^1 P_{i-1}(x) P_{j-1}(x) dx = - \int_{-1}^{\varepsilon} P_{i-1}(x) P_{j-1}(x) dx \quad i \neq j$$

$$\int_{\varepsilon}^1 (P_{i-1}(x))^2 dx = \frac{2}{2(i-1)+1} - \int_{-1}^{\varepsilon} (P_{i-1}(x))^2 dx$$

## ANNEXE VB.2 :

### UTILISATION DES FFT

Soit la suite  $x_i$ , échantillonnage de la fonction  $x(t)$  sur l'intervalle  $[0, T[$

$$x_i = x(i\Delta t) = x\left(i \frac{T}{N_{\text{samp}}}\right)$$

avec  $N_{\text{samp}}$  nombre de points d'échantillonnage

$\Delta t$  pas de l'échantillonnage

A cette suite, la transformée de Fourier rapide (FFT) fait correspondre la suite de nombres complexes  $X_n^*$  :

$$X_n^* = \sum_{i=0}^{N_{\text{samp}}-1} x_i \exp(-j2\pi \frac{i \cdot n}{N_{\text{samp}}})$$

On montre que si  $x(t)$  est nulle en dehors de l'intervalle  $[0, T[$  et si  $X(f_{\text{req}})$  est sa transformée de Fourier, on a l'égalité :

$$X_n^* = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\Delta t} X\left(\frac{n}{N_{\text{samp}}\Delta t} + \frac{k}{\Delta t}\right)$$

De plus, si la fonction  $X(f_{\text{req}})$  est nulle pour  $f_{\text{req}}$  supérieure à  $f_{\text{req,max}}$ , avec  $f_{\text{req,max}} < \frac{1}{2\Delta t}$ , la suite  $X_n^*$  est alors égale :

$$X_n^* = \frac{1}{\Delta t} X\left(\frac{n}{N_{\text{samp}}\Delta t}\right)$$

L'algorithme FFT permet de calculer les valeurs  $X(f_{\text{req}})$  avec un pas  $\Delta f_{\text{req}} = \frac{1}{N_{\text{samp}}\Delta t}$ .

On montre que la suite  $X_n^*$  est périodique ( $X_{k+N_{\text{samp}}} = X_k$ ) et on montre également  $X_{-k} = \overline{X_k}$  (complexe conjugué), ce qui permet de restreindre l'intervalle d'étude de la suite  $X_n^*$  aux valeurs  $[0, f_{\text{req,max}}[$  en déduisant la seconde moitié de la séquence de la première.

## ANNEXES CHAPITRE VI :

### ANNEXE VI.1 : RECHERCHE DE LA STRUCTURATION DE L'ÉCOULEMENT LIQUIDE

## ANNEXE VI.1 :

### RECHERCHE DE LA STRUCTURATION

### DE L'ÉCOULEMENT LIQUIDE

Cette annexe décrit une première analyse très sommaire permettant de savoir si la structuration du mouillage du lit organisée par le distributeur multicapillaire et bien visible sur l'image 1 en tête de lit subsiste vers l'intérieur du lit ici à 7 et 14 cm (images 2 et 3)

On segmente le taux de mouillage suivant les quartiles d'où quatre classes M1, M2, M3, M4 qui pour la première vue section traitée (image 1) correspondent respectivement à des taux de mouillages 0-0.1342, 0.1342-0.3380, 0.3380-0.9347, et 0.94-347-1.

On seuille la couleur pour un taux de mouillage supérieur à 0,4.

Pour les billes qui vérifient ce critère, on recherche la première composante principale C du vecteur (X,Y) qui sert de base à l'analyse.

$$\text{Ici : } C = 0.9965 X - 0.084 Y$$

Cette orientation préférentielle est liée au maillage du distributeur multicapillaire. Elle sera conservée dans les analyses des autres images correspondant à l'intérieur du lit, où aucune direction privilégiée n'apparaît.

Les valeurs de C (coordonnées des billes sur le premier axe principal) sont segmentées ici en 13 classes. En dessous de cette valeur on ne retrouverait pas de structuration même pour l'image 1.

On applique le test du Khi 2 d'indépendance entre le taux de mouillage et le positionnement sur le premier axe principal discrétisé

Les résultats sont fournis sur le tableau ci dessous. Ils montrent clairement la perte de structuration du lit et confirment que le taux de mouillage devient parfaitement aléatoire dès le 2<sup>ème</sup> niveau à 7 cm sous la surface du lit. La redistribution du liquide par le lit est donc très convenable même si le taux de mouillage n'est pas homogène.



Direction analysée :  $C = 0.98X - 0.084Y$  direction commune aux 3 analyses  
 inertie 54%

ANALYSE 1				
Quartiles		0.1342	0.3380	0.9347
Amplitude des classes de C		94.43		
Nb classes		13		
K	89.39			
ddl	36			
K limite à 5%	51			
SIGNIFICATIF : REJET INDEPENDANCE				

ANALYSE 3				
Quartiles		0.7239	0.9256	0.9990
Amplitude des classes de C		94.27		
Nb classes		13		
K	46.64			
ddl	36			
K limite à 5%	51			
NON SIGNIFICATIF : NON REJET INDEPENDANCE				

ANALYSE 5				
Quartiles		0.6583	0.8782	0.9873
Amplitude des classes de C		94.34		
Nb classes		13		
K	37.36			
ddl	36			
K limite à 5%	51			
NON SIGNIFICATIF : NON REJET INDEPENDANCE				







# RESUME

Ce travail porte sur l'étude des réacteurs à lit fixe en régime ruisselant en condition de mouillage partiel et plus particulièrement sur la mesure du taux de mouillage  $f$ , et du coefficient de transfert de matière liquide-solide  $k_{LS}$  à faibles vitesses de liquide.

En premier lieu, une étude locale sur maquette bidimensionnelle a permis d'identifier les mécanismes clés et a mis en évidence l'effet prépondérant de l'affinité liquide-solide sur le mouillage.

Une étude détaillée des différentes techniques de mesures du taux de mouillage rencontrées dans la littérature a permis de dégager la technique la plus adaptée à nos conditions : le traçage. Une méthode de mesure plus originale, couplant colorimétrie et traitement d'images, a également été développée. L'étude paramétrique réalisée par ces deux techniques montre l'influence du prémouillage du lit, de la qualité de la distribution du liquide, de la vitesse superficielle de liquide sur  $f$ . Elle confirme également l'impact important de l'affinité liquide-solide. Un modèle prédictif de  $f$  est finalement proposé.

Enfin, les mesures de  $k_{LS}$ , réalisées par dissolution d'un solide peu soluble, prouvent que  $k_{LS}$  dépend fortement de la vitesse locale du film liquide et très peu de la vitesse du gaz.

**MOTS CLES :** Réacteur à lit fixe, Mouillage partiel, Transfert de matière liquide-solide, Traçage, Ruisselant, Taux de mouillage, Mouillabilité, Colorimétrie.

# ABSTRACT

The topic of this work is the investigation of trickle beds in conditions of partial wetting, more precisely the measurement of the wetting efficiency,  $f$ , and of the liquid-solid mass transfer coefficient  $k_{LS}$ , for low liquid flow-rates.

Firstly, a local study, involving a bidimensional mock-up, has allowed to identify the key-mechanisms and to underline the major effect of liquid-solid affinity on wetting.

A detailed literature survey of the different measurement techniques of  $f$  has led to identify the best technique for our experimental conditions: tracer method. A second method, more original, has been developed, coupling colorimetric evaluation and image processing. The sensitivity analysis, carried out with these two techniques, shows the influence of bed pre-wetting, liquid distribution, and liquid superficial velocity on  $f$ . It confirms also the major effect of liquid-solid affinity. A predicting model has been proposed.

Finally, the measurements of  $k_{LS}$ , carried out by dissolution of a low soluble solid, prove that  $k_{LS}$  depends strongly on local liquid film velocity and weakly on gas velocity.

**KEYWORDS:** Trickle-bed reactors, Partial wetting, Liquid-Solid Mass transfer, Tracer methods, Wetting efficiency, Wettability, Dye-adsorption.